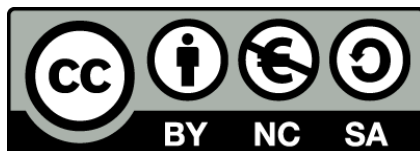




UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Materiales piezoeléctricos derivados del (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-BaTiO₃: preparación y estudio de las propiedades funcionales

Elena Cerdeiras Montero



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – CompartirIgual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – CompartirIgual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.**

Programa de Doctorat
Ciència i Tecnologia de Materials

Materials piezoelèctrics derivats del
(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-BaTiO₃: preparació y
estudio de las propiedades funcionales

Elena Cerdeiras Montero

Dra. Lourdes Mestres Vila, Professora Titular del Departament de Química
Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica de la Facultat de
Química de la Universitat de Barcelona

LOURDES MESTRES VILA, Professora Titular del Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

CERTIFICA: que el trabajo titulado **Materiales piezoeléctricos derivados del $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$: preparación y estudio de las propiedades funcionales**, presentado por **Elena Cerdeiras Montero** para aspirar al grado de Doctor en Química, se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Sección de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, septiembre de 2016.

Dra. Lourdes Mestres Vila

Sir Humphry Davy
Abominated gravy
He lived in the odium
Of having discovered sodium

Edmund Clerihew Bentley, 1875-1956

Resumen

Los materiales piezoeléctricos basados en el titanato zirconato de plomo (PZT) son ampliamente utilizados en una gran cantidad de dispositivos electrónicos debido a sus excelentes propiedades eléctricas. Esta mejora de las propiedades tiene lugar en cierta región del diagrama de fases que se relaciona con lo que se denomina transición de fase morfotrópica y depende de la composición. No obstante, el mayor inconveniente que presenta es la presencia de plomo debido a su elevada toxicidad, perjudicial para la salud y el medio ambiente. Por lo tanto, en la actualidad y durante los últimos años, la comunidad científica ha centrado su interés en la búsqueda de nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo capaces de sustituir al PZT.

La familia de materiales basados en el titanato de bismuto y sodio (BNT) ha despertado un considerable interés desde los años 60 puesto que presenta características similares a las del PZT y es respetuoso con el medio ambiente. No obstante, las propiedades piezoeléctricas son bajas debido al elevado campo coercitivo que presentan estos materiales y la volatilización de sodio y bismuto durante la preparación, llevan a la obtención de cerámicas con elevadas conductividades.

Por ello, con el objetivo de solucionar los inconvenientes presentados por el BNT, el interés se centró en cerámicas basadas en $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT). Este sistema presenta una transición de fase morfotrópica donde se obtiene una buena respuesta piezoeléctrica y por lo tanto, es considerado un candidato prometedor para sustituir los materiales piezoeléctricos basados en plomo. Es importante destacar que se han llevado a cabo un gran número de estudios de este sistema pero no existe una composición exacta en la que se obtienen las mejores propiedades, los resultados obtenidos por distintos grupos de investigación varían. Por lo tanto, es necesario continuar investigando sobre este sistema e intentar mejorar las propiedades funcionales.

Así, el principal objetivo en esta tesis ha sido el estudio del sistema $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ para tener un mejor conocimiento de su comportamiento que permita mejorar sus propiedades funcionales.

En este trabajo se ha optimizado la preparación de cerámicas basadas en el BNT-BT mediante reacción en estado sólido y el método Pechini. Estos métodos de síntesis son reproducibles y escalables a nivel industrial para la obtención de cerámicas densas. En concreto, mediante reacción en estado sólido se han obtenido cerámicas con densidades relativas superiores al 97 % y mediante el método Pechini se ha conseguido disminuir la temperatura de calcinación respecto a la empleada en la reacción en estado sólido.

Con la finalidad de mejorar las propiedades funcionales de estos materiales, además de mediante la variación del método de preparación, se ha estudiado el efecto de la incorporación de dopajes de tipo dador y de tipo aceptor, evaluando tanto el efecto de diferentes dopantes como de la concentración. Mediante el dopaje se ha conseguido mejorar las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas respecto al BNT-BT sin dopar así como, modificar las temperaturas de las transiciones de fase y mejorar su estabilidad dieléctrica frente al campo eléctrico.

Finalmente, mediante la preparación de las soluciones precursoras y un control de la estequiometría debido a la presencia de especies volátiles, se han preparado capas delgadas de BNT-BT. Se han logrado obtener capas delgadas de BNT-BT sin dopar y dopadas sin la presencia de fases secundarias de una manera reproducible y escalable industrialmente que nos permitirán estudiar su comportamiento eléctrico.

Palabras clave: material piezoeléctrico, libre de plomo, preparación, cerámicas, dopaje dador y aceptor, propiedades funcionales, capas delgadas.

Resum

Els materials piezoelèctrics basats en el titanat zirconat de plom (PZT) són àmpliament utilitzats en una gran quantitat de dispositius electrònics degut a les seves excel·lents propietats elèctriques. Aquesta millora de les propietats té lloc en certa regió del diagrama de fases que es relaciona amb el que es denomina transició de fase morfotròpica i depèn de la composició. No obstant, el gran inconvenient que presenta és la presència de plom degut a la seva elevada toxicitat, perjudicial per a la salut i el medi ambient. Per tant, en l'actualitat i durant els últims anys, la comunitat científica ha centrat el seu interès en la recerca de nous materials piezoelèctrics lliures de plom capaços de substituir al PZT.

La família de materials basats en el titanat de bismut i sodi (BNT) ha despertat un considerable interès des dels anys 60 ja que presenta característiques similars a les del PZT i es respectuós amb el medi ambient. No obstant, les propietats piezoelèctriques són baixes degut al elevat camp coercitiu que presenten aquests materials i la volatilització de sodi i bismut durant la preparació, porten a l'obtenció de ceràmiques amb elevades conductivitats.

Per aquest motiu, amb l'objectiu de solucionar els inconvenients presentat pel BNT, l'interès es va centrar en ceràmiques basades en $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT). Aquest sistema presenta una transició de fase morfotròpica on s'obté una bona resposta piezoelèctrica i per tant, és considerat un candidat prometedor per substituir els materials piezoelèctrics basats en plom. És important destacar que s'han dut a terme un gran nombre d'estudis d'aquest sistema però no existeix una composició exacta en la que s'obtenen les millors propietats, els resultats obtinguts per diferents grups d'investigació varien. Per tant, es necessita continuar investigant sobre aquest sistema i intentar millorar les propietats funcionals.

Així, el principal objectiu d'aquesta tesi doctoral ha estat l'estudi del sistema $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ i així tenir un millor coneixement del seu comportament que permeti millorar les seves propietats funcionals.

En aquest treball s'ha optimitzat la preparació de ceràmiques basades en el BNT-BT mitjançant reacció en estat sòlid i el mètode Pechini. Aquests mètodes de síntesi són reproduïbles i escalables a nivell industrial per a l'obtenció de ceràmiques denses. En concret, mitjançant reacció en estat sòlid s'han obtingut ceràmiques amb densitats relatives superiors al 97 % i mitjançant el mètode Pechini s'ha aconseguit disminuir la temperatura de calcinació respecte a l'emprada en la reacció en estat sòlid.

Amb la finalitat de millorar les propietats funcionals d'aquests materials, a més de mitjançant la variació del mètode de preparació, s'ha estudiat l'efecte de la incorporació de dopatges de tipus donador i de tipus acceptor, avaluant tant l'efecte de diferents dopants com de la concentració. Mitjançant el dopatge s'ha aconseguit millorar les propietats dielèctriques, ferroelèctriques i piezoelèctriques respecte el BNT-BT sense dopar així com, modificar les temperatures de les transicions de fase i millorar la seva estabilitat dielèctrica en front el camp elèctric.

Finalment, mitjançant la preparació de les solucions precursors i un control de l'estequiometria degut a la presència d'espècies volàtils, s'han preparat capes primes de BNT-BT. S'han aconseguit obtenir capes primes de BNT-BT sense dopar i dopades sense la presència de fases secundàries d'una manera reproduïble i escalable industrialment que ens permetran estudiar el seu comportament elèctric.

Paraules clau: material piezoelèctric, lliure de plom, preparació, ceràmiques, dopatge donador i acceptor, propietats funcionals, capes primes.

Abstract

Piezoelectric materials based on lead zirconate titanate (PZT) are widely used in a large number of electronic devices due to their excellent properties. This improvement occurs in a region of the phase diagram related to a morphotropic phase boundary. However, the major drawback is the environmental and health problems arising from the presence of lead due to its high toxicity. Therefore, nowadays and during last years, the scientific community has focused on the search for lead-free piezoelectric materials.

The family of lead-free bismuth sodium titanate (BNT) based materials has attracted considerable interest since the 60s attributable to their similar characteristics to PZT. Nevertheless, the piezoelectric properties are low as a result of a high coercive field and the volatilization of sodium and bismuth during the ceramic processing lead to obtain conductive ceramics.

Consequently, in order to solve these problems, the attention was centred on $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ based ceramics (BNT-BT). This system has a morphotropic phase boundary where a great piezoelectric response is obtained and for this reason, BNT-BT system is considered a promising candidate to replace lead-based piezoelectric materials. Even the large number of studies carried out by different research groups based on this system, there is no exact composition where the best properties are obtained. So, it is necessary to continue doing research and try to improve the functional properties.

Hence, the principal goal of this thesis has been the study of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system in order to have a better understanding to improve the functional properties.

In this work, the processing of BNT-BT ceramics by solid state reaction and Pechini method has been optimized. These methods are reproducible and industrially scalable in order to obtain dense ceramics. Specifically, the densities of the ceramics obtained by solid state reaction are higher than 97 % and the calcination temperature has been reduced by Pechini method.

In order to improve the functional properties of these materials, besides varying the preparation method, the effect of donor and acceptor dopants has been studied, focusing on the influence of different dopants and their concentration. The dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the BNT-BT based ceramics have been improved when doping. Moreover, the phase transition temperatures have been modified and the dielectric stability under an electric field has been enhanced.

Finally, the processing of BNT-BT based thin films has been successfully achieved by preparing the precursor solutions and controlling the stoichiometry due to the presence of volatile species. A reproducible and scalable method has been developed to obtain excellent BNT-BT based thin films with no secondary phases to study their electrical properties.

Key words: piezoelectric material, lead-free, processing, ceramics, donor and acceptor doping, functional properties, thin films.

Agradecimientos

No podría empezar de otra manera que no fuese agradeciendo a la persona que me ha guiado durante todos estos años, mi directora de tesis, la Dra. Lourdes Mestres Vila. No solo por haberme ayudado en todo momento y enseñado tanto, sino también por transmitirme su entusiasmo por esta parte de la química. Muchas gracias por todo el trabajo de estos últimos años.

Quisiera agradecer también al Dr. José E. García y al Dr. Diego A. Ochoa de la Universitat Politècnica de Catalunya su ayuda prestada y su dedicación en este trabajo, sobretodo en la parte de propiedades funcionales, esa parte más desconocida.

Durante estos años, no solo los que estamos por aquí hemos hecho posible este trabajo, por eso quisiera agradecer la colaboración y dedicación del Dr. Rodrigo Machado y de la Dr. Valdeci Bosco dos Santos durante su estancia en Barcelona y después de su vuelta a casa.

No me puedo olvidar de toda la gente que ha pasado por el laboratorio y ha aportado su granito de arena, estudiantes de máster, alumnos internos, TFG, beca de colaboración, a todos ellos ¡Muchas gracias! Un agradecimiento especial a Xavi, mi compañero de laboratorio durante gran parte de mi estancia en el grupo, al que echamos de menos y le deseo *bonne chance* o más bien *good luck* en esta nueva etapa que comienza.

Claro está que estos años en la facultad no hubieran sido lo mismo sin todos esos buenos momentos con el *Puro Pelicano*, así que muchas gracias a todos por hacer que todo este tiempo haya pasado tan deprisa y por haberme enseñado el verdadero significado de la Necropotencia. Y ya sabéis, como dice la canción, *eeeeeeel descaaaaaaaaaansooooooooo de mi vidaaaaaaaaaaaaaa...*

Y como en esta vida no todo es universidad, muchas gracias al *Banda a Tope*, a los amigos de toda la vida por todos los momentos de desconexión, por nuestras escapadas gracias a las cartas (quiero más), por las risas y por todo lo que todavía nos queda. ¡Tres veces bien!

Finalmente, agradecer a toda mi familia su respaldo, en especial a mis padres, por todo el esfuerzo que han hecho para que yo pudiera llegar hasta aquí, por todo lo que me han enseñado, por su confianza y por su apoyo incondicional.

Y ya para acabar, gracias Adam por haberme ayudado en los momentos difíciles, no solo durante este camino, y estar a mi lado cuando lo he necesitado, por tu buen humor y tu compañía, que espero dure muchísimos años más. *A hug and a kiss.*

Índice general

Resumen	I
---------------	---

Resum	III
-------------	-----

Abstract	V
----------------	---

Agradecimientos	VII
-----------------------	-----

Capítulo 1

Introducción.....	1
-------------------	---

1.1 Materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos.....	3
---	---

1.1.1 Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad	3
---	---

1.1.2 Estructura perovskita.....	8
----------------------------------	---

1.2 Cerámicas piezoeléctricas libres de plomo	10
---	----

1.3 $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$	13
---	----

1.3.1 Efecto del dopaje en $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$	17
--	----

1.3.2 Capas delgadas basadas en $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$	19
---	----

1.4 Planteamiento y objetivos del trabajo	23
---	----

Capítulo 2

Metodología experimental	25
--------------------------------	----

2.1 Introducción	25
------------------------	----

2.2 Síntesis de los compuestos derivados de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$	26
--	----

2.2.1 Homogeneización del tamaño de partícula	27
---	----

2.2.2 Mezcla y homogeneización.....	29
-------------------------------------	----

2.2.3 Calcinación.....	30
------------------------	----

2.2.4 Molturación del polvo calcinado	35
---	----

2.2.5	Sinterización.....	36
2.3	Resumen	39

Capítulo 3

BNT-BT composiciones en la MPB	41
3.1 Introducción.....	41
3.2 Caracterización de las cerámicas basadas en (1-x)(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ -xBaTiO ₃	42
3.2.1 Análisis estructural.....	42
3.2.2 Análisis microestructural	51
3.2.3 Propiedades dieléctricas	54
3.2.4 Propiedades piroeléctricas.....	59
3.2.5 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	62
3.2.6 Respuesta no lineal.....	65
3.3 Resumen	68

Capítulo 4

Dopaje en la posición A.....	71
4.1 Introducción.....	71
4.2 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantano	73
4.2.1 Análisis estructural.....	73
4.2.2 Análisis microestructural	77
4.2.3 Propiedades dieléctricas	80
4.2.4 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	85
4.3 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT con diferentes concentraciones de lantano	87
4.3.1 Análisis estructural.....	87
4.3.2 Análisis microestructural	92
4.3.3 Propiedades dieléctricas	95

4.3.4	Propiedades piroeléctricas.....	99
4.3.5	Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	101
4.3.6	Respuesta no lineal.....	103
4.4	Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT Ln 0,15.....	106
4.4.1	Análisis estructural.....	106
4.4.2	Análisis microestructural	111
4.4.3	Propiedades dieléctricas	114
4.4.4	Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	118
4.5	Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT Ln 0,30.....	121
4.5.1	Análisis estructural.....	121
4.5.2	Análisis microestructural	126
4.5.3	Propiedades dieléctricas.....	130
4.5.4	Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	134
4.6	Resumen	137

Capítulo 5

Dopaje con lantánidos de radio iónico pequeño.....		141
5.1	Introducción	141
5.2	Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con iterbio.....	143
5.2.1	Análisis estructural.....	143
5.2.2	Análisis microestructural	149
5.2.3	Propiedades dieléctricas	151
5.2.4	Propiedades piroeléctricas.....	156
5.2.5	Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	157
5.2.6	Respuesta no lineal.....	160
5.3	Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT Ln 0,01.....	162

5.3.1	Análisis estructural.....	162
5.3.2	Análisis microestructural	168
5.3.3	Propiedades dieléctricas	170
5.3.4	Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	175
5.4	Resumen	177

Capítulo 6

Dopaje en la posición B con metales de transición.....181

6.1	Introducción.....	181
6.2	Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con metales de transición	183
6.2.1	Análisis estructural.....	183
6.2.2	Análisis microestructural	191
6.2.3	Propiedades dieléctricas	193
6.2.4	Propiedades piroeléctricas.....	197
6.2.5	Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	199
6.3	Resumen	202

Capítulo 7

Preparación mediante el método Pechini de cerámicas y capas

delgadas205

7.1	Introducción.....	205
7.2	Método Pechini.....	208
7.2.1	Preparación de citrato de titanio(IV).....	210
7.2.2	Preparación de la solución precursora de BNT-BT	210
7.2.3	Preparación del polvo y etapas de calcinación.....	213
7.2.4	Sinterización.....	215
7.3	Caracterización de las cerámicas.....	215
7.3.1	Análisis estructural.....	215
7.3.2	Análisis microestructural	219

7.3.3	Propiedades dieléctricas	221
7.3.4	Propiedades piroeléctricas.....	225
7.3.5	Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	227
7.3.6	Respuesta no lineal.....	229
7.4	Preparación y caracterización de capas delgadas.....	230
7.4.1	Análisis estructural.....	232
7.4.2	Análisis microestructural	235
7.5	Resumen	237

Capítulo 8

Conclusiones	241
---------------------------	------------

Bibliografía	245
---------------------------	------------

Anexo. Técnicas experimentales	269
---	------------

Capítulo 1

Introducción

El uso de materiales piezoeléctricos hoy en día cubre una amplia gama de aplicaciones, en las que se incluyen motores, impresoras, sistemas microposicionadores y transductores ultrasónicos, entre otros [1]. Actualmente, el material piezoeléctrico más utilizado en estas aplicaciones es el titanato zirconato de plomo (PZT), debido a sus elevados coeficientes piezoeléctricos, permitividad dieléctrica y factores de acoplamiento [2].

La principal desventaja es la presencia de grandes cantidades de plomo debido a su elevada toxicidad que son liberadas al medio ambiente durante los tratamientos térmicos a los que se somete el material durante su preparación. Además, el reciclaje y la eliminación de los residuos de dispositivos que contienen plomo pueden ser perjudiciales para la salud y el medio ambiente. En consecuencia, la Unión Europea incluyó el titanato zirconato de plomo en su legislación como sustancia peligrosa [3], [4].

Por ello, durante los últimos años, se ha centrado una amplia investigación científica en el desarrollo de materiales piezoeléctricos alternativos libres de plomo que puedan sustituir el uso de materiales basados en el titanato zirconato de plomo. Una de las familias más estudiadas es la formada por el titanato de bismuto y sodio. Actualmente, materiales basados en este compuesto son comercializados en el uso de transductores ultrasónicos por la empresa PI Ceramic GmbH situada en Lederhose, Alemania. Dentro de esta familia de compuestos, el sistema formado por el titanato de bismuto y sodio y el titanato de bario está considerado como uno de los materiales

piezoeléctricos libres de plomo más prometedor por sus excelentes propiedades funcionales que a día de hoy todavía se encuentran en fase de estudio para un mejor conocimiento del sistema y así utilizarlo en diferentes aplicaciones.

En este capítulo se presentan algunos conceptos para entender mejor las características y las propiedades que describen a esta familia de materiales.

1.1 Materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos

La historia del descubrimiento de la ferroelectricidad y piezoelectricidad en materiales monocristalinos comienza a mediados de 1600 cuando Elie Seignette preparó por primera vez en La Rochelle, Francia, un tartrato de sodio y potasio, más conocido como sal de la Rochelle [5]. No obstante, no fue hasta 200 años más tarde, en 1824, cuando David Brewster observó el fenómeno de piroelectricidad en varios cristales, entre ellos en la sal de la Rochelle [6]. Pero quizá los primeros trabajos sistemáticos llevados a cabo fueron los que realizaron Jacques y Pierre Curie en 1880 [7], [8]. En ellos se establece de manera inequívoca la existencia del efecto piezoeléctrico, descrito como la producción de electricidad al aplicar una tensión mecánica, en una variedad de diferentes materiales. Finalmente, no fue hasta 1921 que Joseph Valasek descubrió el fenómeno de ferroelectricidad en este mismo material [9].

En el caso de los materiales cerámicos policristalinos, la historia del descubrimiento de ferroelectricidad y piezoelectricidad empieza en los años 1940, al comienzo de la Segunda Guerra Mundial, que provocó el interés en este tipo de materiales para aplicaciones militares, entre los que destaca el BaTiO_3 [5]. Sin embargo, uno de los mayores avances fue el descubrimiento de las soluciones sólidas del titanato zirconato de plomo por B. Jaffe y colaboradores en 1954 [10]. Desde entonces, este hallazgo ha proporcionado el desarrollo de numerosas aplicaciones basadas en materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos.

1.1.1 Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad

La piezoelectricidad es un fenómeno que se produce en estructuras no centrosimétricas, lo que significa que la tensión mecánica puede inducir momentos dipolares dieléctricos. Además, dado que todos los materiales piezoeléctricos son dieléctricos, son por lo tanto aislantes eléctricos. Una cerámica piezoeléctrica es capaz de generar un voltaje cuando se somete a una tensión o compresión, lo que se conoce como respuesta piezoeléctrica directa y donde el material actúa como un sensor. Por otro lado, cuando la cerámica se deforma al aplicarle un campo eléctrico, se conoce como respuesta piezoeléctrica inversa y el material se comporta como actuador.

Dentro del grupo de materiales piezoeléctricos se encuentran los piroeléctricos que pueden emplearse para transformar energía térmica en eléctrica y al contrario, ya que presentan un eje cristalográfico con polarización espontánea que puede variar con la temperatura.

La ferroelectricidad implica la existencia de piroelectricidad y piezoelectricidad. Los materiales ferroeléctricos son aquellos que se caracterizan por invertir su polarización espontánea mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Los fenómenos de piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad están relacionados con la estructura cristalina de los materiales, así de este modo, la simetría interna de un cristal se refleja en la simetría de sus propiedades físicas (Principio de Neumann) [11].

Desde un punto de vista cristalográfico, los cristales pueden ser clasificados en 32 grupos puntuales de simetría, de los cuales solo 21 son no centrosimétricos. En 20 de estos 32 grupos, el dipolo eléctrico se genera aplicando una tensión mecánica, es decir, estos 20 grupos son piezoeléctricos. Entre estos últimos, solo 10 grupos presentan un solo eje polar, que les proporciona un valor de polarización permanente en ausencia de campo eléctrico o tensión mecánica, haciéndolos piroeléctricos. Asimismo, los materiales polares pueden tener propiedades ferroeléctricas. La relación entre los grupos puntuales cristalográficos y las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas se presenta en la Figura 1.1.1.

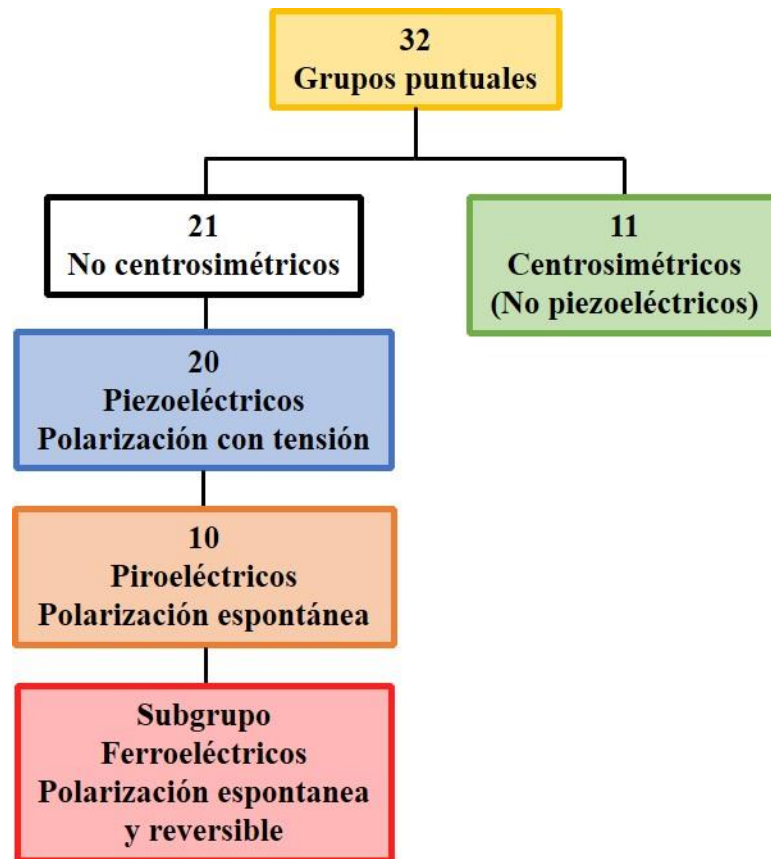


Figura 1.1.1 Relación entre los grupos puntuales de simetría y los fenómenos de piezo, piro y ferroelectricidad.

Una de las características importantes de los materiales ferroeléctricos es la existencia de dominios ferroeléctricos, regiones del cristal en cada una de las cuales los momentos dipolares tienen un mismo sentido, pero diferente al de los dominios vecinos. El comportamiento de polarización (P) frente al campo eléctrico aplicado (E) es característico en materiales ferroeléctricos y puede describirse mediante el ciclo de histéresis, tal y como se muestra en la Figura 1.1.2.

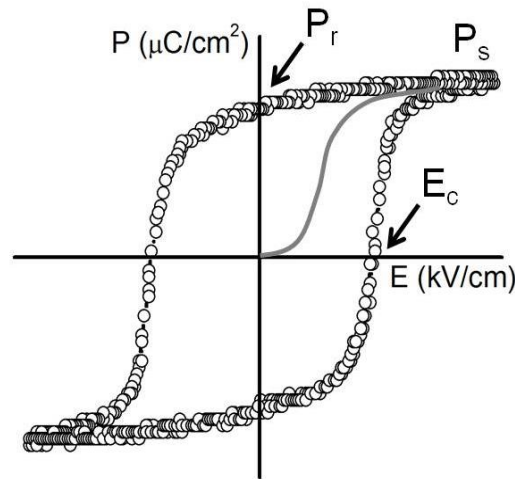


Figura 1.1.2 Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico.

En un material ferroeléctrico no polarizado, la polarización neta es cero ya que los dominios del material policristalino están orientados al azar. Al aplicar un campo eléctrico, se orientan los dominios y cuando se aumenta la intensidad del campo eléctrico aplicado, se alcanza el valor máximo de polarización, conocido como polarización de saturación, P_s . Cuando el campo eléctrico se reduce a cero después de la saturación, el material ferroeléctrico conserva cierta polarización denominada polarización remanente, P_r y al aplicar un campo eléctrico en sentido opuesto al inicial, se invierte el sentido del vector de la polarización, lo que se conoce como conmutación. El campo coercitivo, E_c , es el campo eléctrico necesario para reducir la polarización a cero.

El fenómeno de ferroelectricidad se observa generalmente a bajas temperaturas, pero no a altas temperaturas ya que el material no presenta polarización espontánea. La temperatura a la cual se pierden las propiedades ferroeléctricas se conoce como temperatura de Curie, T_c . En dicha temperatura el material sufre una transición de fase estructural y por encima de esta temperatura, la fase ferroeléctrica se transforma en paraeléctrica.

Por encima de T_c , los materiales ferroeléctricos todavía muestran constantes dieléctricas altas, o permitividad relativa, ϵ' , y la permitividad relativa sigue la ley de Curie-Weiss, ecuación 1.1.1.

$$\varepsilon' = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (1.1.1)$$

donde C es la constante de Curie y θ es la temperatura de Curie-Weiss. Normalmente, T_c y θ coinciden o difieren en solo unos pocos grados, y por lo tanto, la permitividad relativa muestra valores altos y tiende a ∞ . La permitividad relativa presenta una variación característica de la transición de fase, tal y como se muestra en la Figura 1.1.3.

Como se puede observar en la Figura 1.1.3, la permitividad relativa presenta un valor máximo que se corresponde con la transformación de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica. En el valor de la permitividad relativa influyen otros factores, como la porosidad de la muestra, la presencia de fases secundarias, heterogeneidades, defectos, tamaño de grano, y la conductividad del material. No obstante, la evolución de la permitividad relativa en función de la temperatura puede dar lugar a diferentes tipos de transiciones de fase.

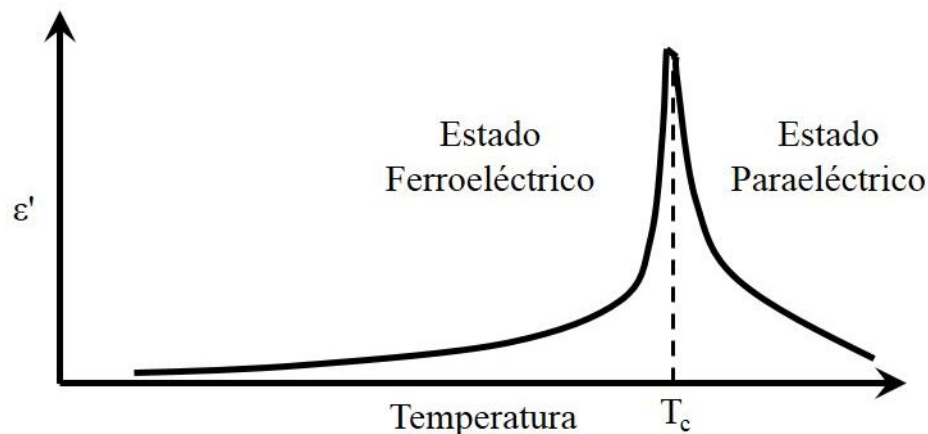


Figura 1.1.3 Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura de un material ferroeléctrico.

La forma del máximo observada en la Figura 1.1.3 corresponde a una transición de fase de tipo normal. Sin embargo, en algunos materiales la representación de ε' con la temperatura muestra un pico particularmente ancho, este comportamiento dieléctrico se asocia con una transición de fase difusa. Por otra parte, algunos materiales muestran una dependencia de la frecuencia además de un máximo ancho, al analizar la permitividad relativa en función de la temperatura. Cuando se observa este comportamiento, los

materiales se describen como relaxores. En la Figura 1.1.4 se representan los diferentes tipos de transiciones de fase para un material.

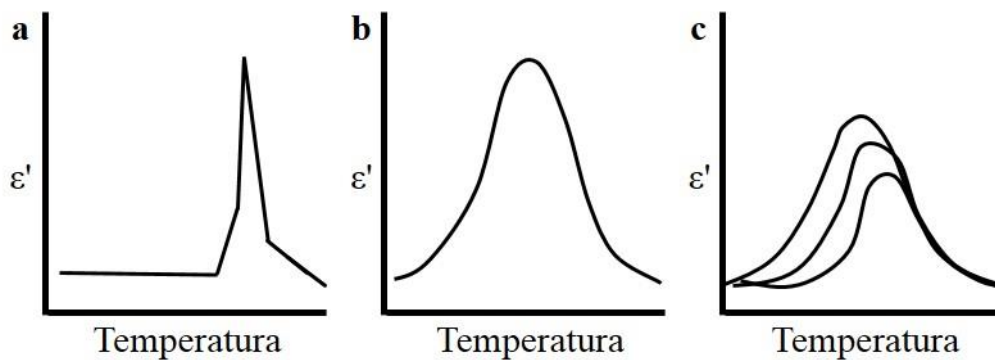


Figura 1.1.4 Diagrama esquemático de los comportamientos dieléctricos para el titanato zirconato de bario. **a.** Normal, **b.** Difuso y **c.** Relaxor [12].

1.1.2 Estructura perovskita

Las cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas que se utilizan en la mayoría de las aplicaciones presentan estructura tipo perovskita con formula general ABO_3 . El nombre de este tipo de estructura cristalina proviene del mineral $CaTiO_3$ que fue descubierto por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839, en los montes Urales (Rusia) y fue nombrado en honor al mineralogista ruso, Lev Aleksevigh von Perovski, perovskita.

La estructura cristalina de la perovskita ideal es cúbica, en la Figura 1.1.5 se muestra la representación de un óxido ideal que presenta este tipo de estructura.

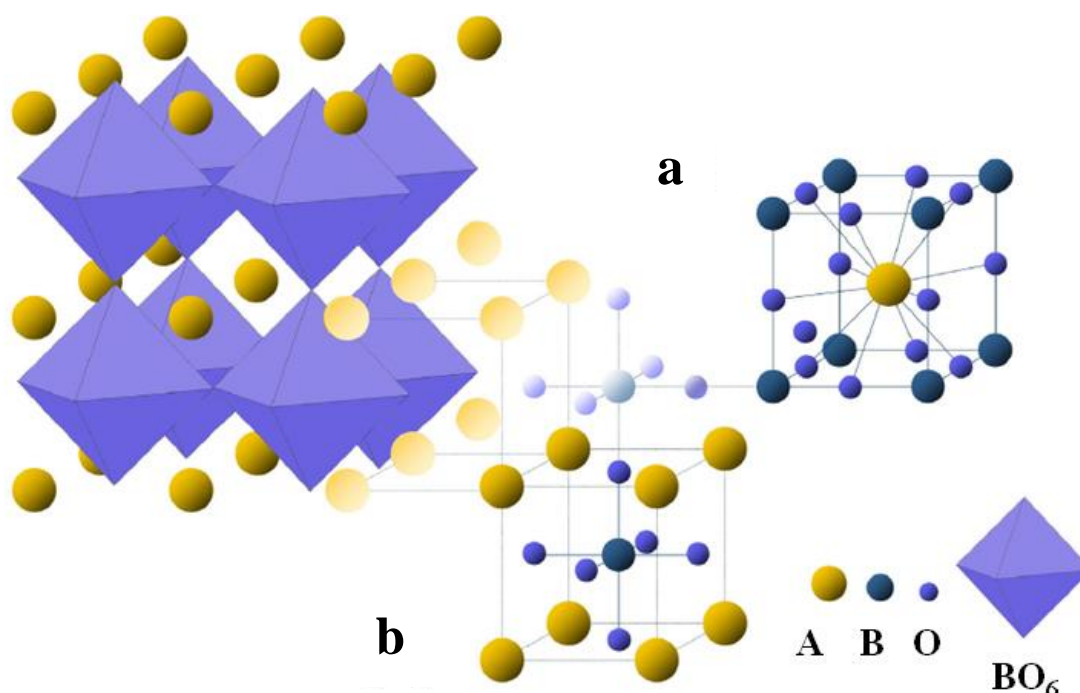


Figura 1.1.5 Diferentes representaciones de la estructura perovskita. **a.** Cúbica centrada en el ion A y **b.** Cúbica centrada en el ion B. También se incluye la representación tridimensional de la unión de los octaedros BO_6 .

La red cristalina se puede describir como un conjunto de octaedros $[\text{BO}_6]$ unidos entre sí por los vértices, con la presencia de cationes pequeños B en el centro de los octaedros, y cationes de tamaño mayor A, ocupando las posiciones intersticiales con coordinación 12. Una forma alternativa, se muestra en la Figura 1.1.5 a., en la que el catión A ocupa el centro del cubo y los vértices del cubo se encuentran ocupados por los cationes B, mientras que los oxígenos ocupan el centro de las aristas. En la Figura 1.1.5 b. se presenta la estructura perovskita como un empaquetamiento cúbico compacto de cationes A y O^{2-} , donde los cationes B ocupan una cuarta parte de los huecos octaédricos situados en el centro de la celda cúbica centrada en las caras.

No obstante, no todos los compuestos que presentan estructura perovskita se ajustan al modelo ideal, la mayoría experimentan transformaciones estructurales, pueden presentar cierta distorsión de la simetría cúbica hacia estructuras de más baja simetría. Las distorsiones en la estructura perovskita pueden producirse por diferentes situaciones:

- Desplazamiento de los cationes A y B respecto de sus posiciones de equilibrio.
- Distorsión de los octaedros BO_6 debido a, por ejemplo, el efecto *Jahn-Teller* provocado por un catión.
- Inclinación o rotación de los octaedros BO_6 al incorporar cationes en la posición A de menor tamaño.

Si bien se pueden formar multitud de combinaciones de cationes, capaces de ocupar las posiciones A y B, y aniones, existen condiciones limitantes relacionadas con los iones que componen la estructura que se describen según la ecuación 1.1.2.

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (1.1.2)$$

donde t es el factor de tolerancia de Goldschmidt y R_A , R_B y R_O representan los radios iónicos de A, B y del oxígeno, respectivamente. El factor de tolerancia de Goldschmidt es un indicador de la estabilidad y las distorsiones que presenta una estructura cristalina [13]. Una estructura ideal cúbica presenta un factor de tolerancia $t = 1$, para la obtención de una perovskita estable el valor del factor de tolerancia deber ser de entre $0,75 < t < 1$.

Los posibles desplazamientos, junto con la creación de vacantes aniónicas o catiónicas, o la incorporación de diferentes cationes en las posiciones A y/o B, pueden modificar la estructura de la perovskita, lo que puede suponer la modificación de las propiedades físico-químicas de los materiales.

1.2 Cerámicas piezoeléctricas libres de plomo

Las cerámicas basadas en el titanato zirconato de plomo, comúnmente conocido como PZT, son los materiales más utilizados en actuadores, sensores y transductores piezoeléctricos debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas [2]. El titanato zirconato de plomo, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, es una solución sólida con estructura perovskita que presenta

un aumento de las propiedades piezoeléctricas alrededor de ciertas composiciones, tal y como se puede observar en la Figura 1.2.1.

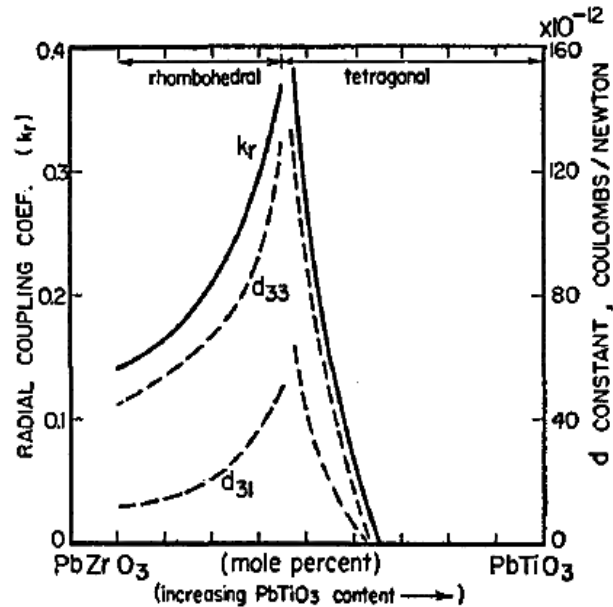


Figura 1.2.1 Evolución de las propiedades piezoeléctricas del PZT en función de la relación Zr/Ti [10].

Esta mejora de las propiedades piezoeléctricas se relaciona con lo que se denomina transición de fase morfotrópica (*morphotropic phase boundary*, MPB) que puede definirse como una transición de fase debida a cambios composicionales. En el diagrama de fases del $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ presentado por Jaffe y colaboradores, Figura 1.2.2, la MPB se representa como una línea que indica la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal en un intervalo de composiciones cercanas al 50 % de titanio [2].

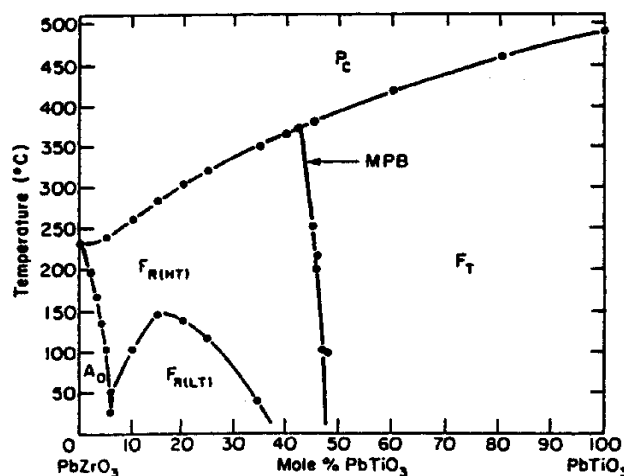


Figura 1.2.2 Diagrama de fases del PZT alrededor de la MPB [2].

Posteriormente, Noheda y colaboradores determinaron la existencia de una fase monoclinica en las composiciones alrededor de la MPB entre las fases romboédrica y tetragonal presentando un nuevo diagrama de fases para el PZT basados en los resultados obtenidos por difracción de rayos X de sincrotrón, tal y como se muestra en la Figura 1.2.3 [14], [15].

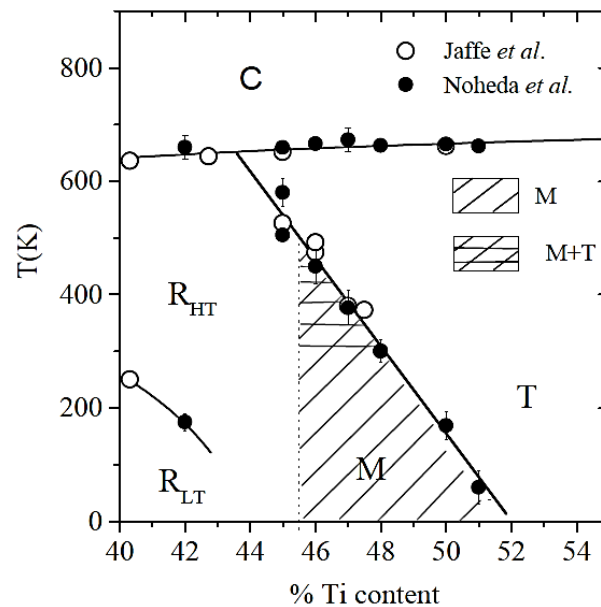


Figura 1.2.3 Diagrama de fases del PZT determinado a partir de los resultados de Noheda y colaboradores [15].

La mejora de las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas de las cerámicas con composiciones cercanas a la MPB son consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia de dos estados de energía equivalentes, que permite una mayor y mejor reorientación de los dominios ferroeléctricos durante el proceso de polarización. No obstante, el dominio en el mercado de las cerámicas piezoeléctricas basadas en el PZT no es sólo debido a sus buenas propiedades sino también al bajo coste de las materias primas necesarias para su preparación.

Para aumentar u optimizar las propiedades de las cerámicas de PZT para aplicaciones específicas, una de las estrategias más comunes es mediante la introducción de diferentes dopantes en la red cristalina de la perovskita. Dependiendo de las características del elemento dopante, se pueden clasificar como dadores, es decir el dopante presenta una carga mayor que la del ion al que sustituyen, o aceptores, en el caso de que la carga del dopante sea menor.

Cuando el dopaje es de tipo dador, se crean vacantes catiónicas para compensar las cargas. En cerámicas de PZT, al dopar con un elemento de tipo dador como La^{3+} [16] o Nb^{5+} [17] en sustitución del Pb^{2+} , por lo general presentan un aumento de las propiedades piezoeléctricas así como de la polarización remanente, mientras que las pérdidas dieléctricas aumentan debido al movimiento de las paredes de dominio y se conocen como PZT blandos. Por otro lado, cuando el dopaje es de tipo aceptor, se crean vacantes de oxígeno. En el caso del PZT, dopantes de tipo aceptor como Fe^{3+} [18] en sustitución de Zr^{4+} , Ti^{4+} , normalmente se obtienen pérdidas dieléctricas y constantes dieléctricas bajas, así como propiedades piezoeléctricas bajas y se conocen como PZT duros [2], [17].

La principal desventaja que presenta este material es la presencia de una elevada cantidad de plomo en su composición. El procesado de las cerámicas que contienen plomo, por ejemplo a través de los procesos de síntesis y la sinterización y su posterior reciclaje, son los causantes de la liberación del plomo en el medio ambiente. Como resultado, en el 2003, la Unión Europea clasificó oficialmente el titanato zirconato de plomo como sustancia peligrosa y restringe su uso [3], [4]. No obstante, actualmente no se han encontrado alternativas al PZT que puedan remplazarlo y es por ello que está exento de la prohibición en su uso en aplicaciones médicas y electrónicas.

Por tanto, en la actualidad existe un gran interés en la búsqueda y desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo que tengan unas propiedades similares a las exhibidas por el PZT en la MPB para así poder remplazarlo en sus aplicaciones, entre los que destacan los materiales con estructura perovskita tales como: BaTiO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 , $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ o $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ [19]–[21].

1.3 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3

En la sustitución del ion Pb^{2+} de los materiales basados en el PZT por otros iones deben considerarse algunas de las características del plomo para así mantener las buenas propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de estos materiales. El Pb^{2+} presenta un par de electrones no compartidos, es decir, dos electrones apareados por su spin antiparalelo en una subcapa llena ($6s^2$)

que no participan en el enlace químico, que tienden a hibridarse fácilmente con los orbitales de otros iones. Este efecto mejora la distorsión de la celda unidad, lo que puede generar ferroelectricidad [22].

Por lo tanto, los iones favorables a sustituir al plomo deben presentar un radio grande y un par de electrones solitario. El Tl^+ i el Bi^{3+} cumplen ambos requisitos. Sin embargo, el talio es bastante caro, lo que presenta un problema en su utilización a escala industrial y, más importante, su toxicidad es incluso mayor a la del plomo por lo que se prefieren composiciones basadas en bismuto [19]. Cabe destacar que el bismuto es un metal pesado no tóxico y que prácticamente no presenta un efecto perjudicial sobre los organismos vivos [23], [24].

Así, durante los últimos años se han estudiado diversas composiciones con bismuto, como es el caso del $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ (BNT) que fue publicado por primera vez en 1961 por Smolenskii y colaboradores, en el que se ha sustituido el Pb^{2+} por Bi^{3+} y Na^+ en la posición A de la perovskita para mantener la electroneutralidad [25]. Las cerámicas de BNT presentan una alta temperatura de Curie ($T_c \sim 320^\circ C$) y una elevada polarización remanente ($P_r \sim 38 \mu C/cm^2$). La principal desventaja que presentan estas cerámicas es el elevado campo coercitivo ($E_c = 73 \text{ kV/cm}$) lo que dificulta el proceso de polarización del material necesario para la obtención de las propiedades piezoeléctricas [25]–[28]. Además, la volatilización de especies de sodio y bismuto durante la preparación de las cerámicas de BNT, conducen a la obtención de materiales que presentan una alta conductividad. El estudio llevado a cabo por Hiruma y colaboradores revela que la elevada conductividad del BNT se asocia a la volatilización del bismuto durante la sinterización [29]. Por ello, se buscaron nuevas composiciones basadas en el BNT para intentar resolver estos inconvenientes.

Las composiciones presentadas en este trabajo forman parte del sistema $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ - $BaTiO_3$ (BNT-BT), un material respetuoso con el medio ambiente con una buena respuesta piezoeléctrica, lo que lo convierte en un buen candidato para sustituir al PZT. La combinación entre el $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$, que presenta estructura romboédrica a temperatura ambiente, y el $BaTiO_3$, que presenta estructura tetragonal, origina una

transición de fase morfotrópica alrededor de ciertas composiciones tal y como se muestra en el diagrama de fases presentado en la Figura 1.3.1, publicado en 1991 por Takenaka y colaboradores en base a medidas dieléctricas, piezoeléctricas y de difracción de rayos X [30].

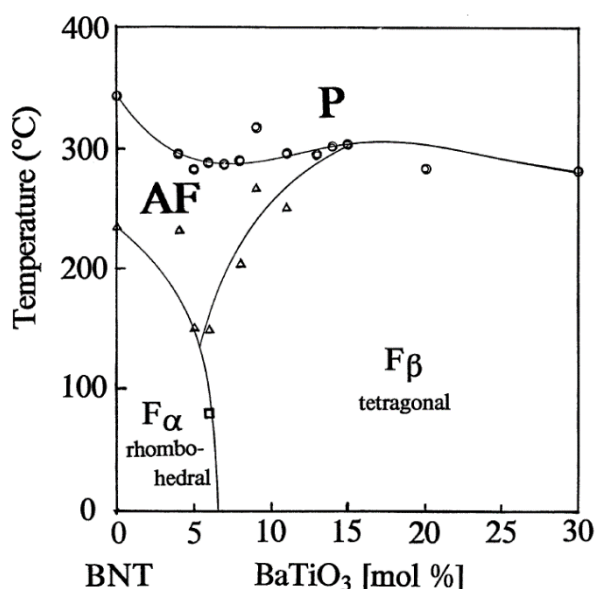


Figura 1.3.1 Diagrama de fases del BNT-BT donde se muestran las diferentes fases ferroeléctrica F, antiferroeléctrica AF y paraeléctrica P [30].

En este caso la MPB en las cerámicas de $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ se sitúa entre las fases romboédrica y tetragonal a $x = 0,06-0,07$. Zhao y colaboradores estudiaron las cerámicas de BNT-BT preparadas por sol-gel y, al igual que en el trabajo de Takenaka, las mejores propiedades funcionales corresponden a la muestra con $x = 0,06$ y se consigue disminuir el campo coercitivo respecto al del BNT, $E_c = 28 \text{ kV/cm}$ [31].

En la bibliografía se ha reportado otro diagrama de fases del sistema BNT-BT a partir de resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y del estudio dieléctrico, Figura 1.3.2 [32].

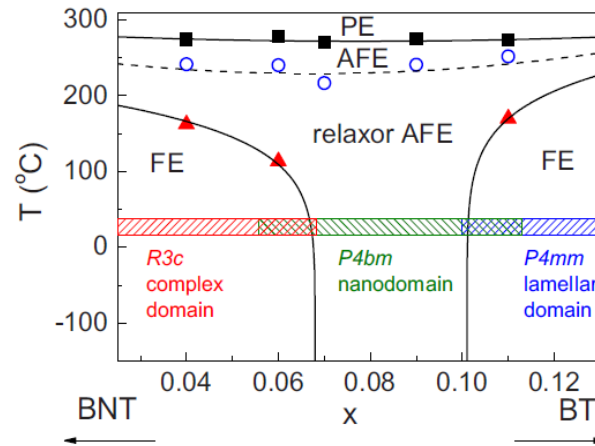


Figura 1.3.2 Diagrama de fases del BNT-BT donde se muestran las diferentes estructuras cristalinas a temperatura ambiente y las diferentes fases ferroeléctrica FE, antiferroeléctrica AFE y paraeléctrica PE [32].

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la morfología de los dominios y la estructura cristalina de cerámicas basadas en el sistema $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ mediante los resultados de TEM para composiciones $x = 0,04-0,11$. En este caso las cerámicas con $x < 0,06$ presentan estructura romboédrica $R3c$ mientras que los resultados de TEM sugieren una estructura tetragonal $P4bm$ a temperatura ambiente para las composiciones $0,07 \leq x \leq 0,09$. La composición de la transición de fase morfotrópica se sitúa en $x = 0,06$ donde se observa la coexistencia de las fases $R3c$ y $P4bm$. En cambio, las cerámicas con composiciones superiores a 0,11 muestran simetría tetragonal $P4mm$ [32], [33]. No obstante, en otros trabajos la MPB se sitúa en el intervalo $0,06 < x < 0,08$ observándose la coexistencia de las estructuras $R3c$ y $P4mm$ [34]. Asimismo, se han encontrado trabajos en los que se reporta la obtención de una estructura pseudocúbica en composiciones de la MPB [35]–[37]. Por lo tanto, como se puede observar existen diferencias en cuanto a las estructuras de las fases presentes en las composiciones cercanas a la MPB [38].

En cuanto a la variación de la permitividad relativa en función de la temperatura, las cerámicas de BNT-BT en la MPB presentan dos transiciones de fase, una a baja temperatura entre las fases ferroeléctrica y antiferroeléctrica y una a mayor temperatura que corresponde a una transición entre las fases antiferroeléctrica y paraeléctrica. Aunque la presencia de una fase antiferroeléctrica en sistemas basados en BNT ha sido ampliamente aceptada en la comunidad científica es cierto que existe

todavía cierto debate sobre la naturaleza de esta fase [30], [39]–[41]. Si bien la obtención de un ciclo de histéresis pinzado sugiere la aparición de una fase antiferroeléctrica, la presencia de nanodominios sin ningún dominio ferroeléctrico grande y un comportamiento elástico casi lineal indican un comportamiento relaxor.

1.3.1 Efecto del dopaje en $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$

El BNT-BT es un buen material que puede ser utilizado en diferentes aplicaciones porque puede ser modificado para mejorar un comportamiento específico. Uno de los métodos que pueden utilizarse es mediante la introducción de dopantes en la estructura. El dopaje puede provocar la creación de defectos en la estructura y así modificar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas. En la bibliografía existen trabajos que muestran los efectos de diferentes dopantes en la estructura y propiedades eléctricas del BNT-BT. A continuación se presenta un resumen de algunos de los estudios llevados a cabo.

- Exceso de Bi^{3+} : En cerámicas basadas en BNT la adición de un exceso de bismuto es una estrategia para compensar las posibles pérdidas de este elemento durante los tratamientos térmicos debido a su volatilidad. Además cantidades apropiadas de Bi reducen significativamente la fuga de corriente durante la polarización y por lo tanto se consiguen las propiedades piezoeléctricas deseadas [42], [43]. En cerámicas basadas en BNT-BT se ha seguido la misma estrategia observándose una notable degradación en las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas al añadir un exceso de Bi elevado mientras que pequeñas cantidades de bismuto no varían las propiedades de forma significativa. El efecto del exceso de Bi en las propiedades eléctricas puede deberse a la formación de vacantes en la posición A de la perovskita que se crean por la incorporación del bismuto en la estructura [44].
- Variación del contenido de Ti^{4+} : En cerámicas con un contenido de TiO_2 no estequiométrico se han observado modificaciones en las propiedades piezoeléctricas, obteniéndose valores de coeficiente piezoeléctrico d_{33} más elevados en el caso de las cerámicas que

presentan un déficit de TiO_2 . Asimismo, las temperaturas de las transiciones de fase se desplazan en función del contenido de TiO_2 [45].

- Efecto del HfO_2 : La adición de cantidades de HfO_2 óptimas lleva a la obtención de cerámicas densas y a una mejora de las propiedades piezoeléctricas, así como a temperaturas de despolarización elevadas. La cerámica con un 0,03 % en peso posee las mejores propiedades eléctricas ($d_{33} = 168 \text{ pC/N}$, $\epsilon_r \sim 715$, $\tan \delta \sim 0,026$ y $T_d \sim 106 \text{ }^\circ\text{C}$) [46].
- Dopantes aceptores, MnO : La adición de elementos aceptores como el manganeso promueve la formación de vacantes de oxígeno al sustituir al Ti^{4+} dentro de la estructura. En el estudio del efecto de la adición de MnO a la estructura del BNT-BT se ha observado una influencia en la microestructura de las cerámicas así como en las propiedades eléctricas. El típico comportamiento de un piezoeléctrico de tipo duro se ha obtenido al dopar con MnO para composiciones menores al 0,4 % en peso [47].
- Dopantes dadores, Ln^{3+} : los lantánidos han sido ampliamente utilizados en cerámicas basadas en PZT para mejorar sus propiedades [16], [48]. En el caso del BNT-BT, en la bibliografía encontramos algunos trabajos que estudian el efecto del La_2O_3 [49] o el Nd_2O_3 [50] como dopantes de tipo dador en sustitución del Bi^{3+} y el Na^+ presentes en la posición A de la perovskita. En ambos casos se obtienen unas excelentes propiedades piezoeléctricas y se observa una mejora de las propiedades dieléctricas en comparación con el BNT-BT sin dopar.

En resumen, diferentes dopantes se han utilizado con la finalidad de mejorar las propiedades del sistema BNT-BT y en la gran mayoría de los casos las propiedades eléctricas se han visto modificadas. Por lo tanto, es necesario continuar investigando el efecto de los dopantes en cerámicas basadas en BNT-BT.

1.3.2 Capas delgadas basadas en $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$

Las propiedades mejoradas de óxidos cerámicos funcionales han facilitado el desarrollo de un número significativo de aplicaciones. En la actualidad, la necesidad de emplear e integrar estos materiales en dispositivos microelectrónicos requiere su preparación en forma de capa delgada. Para poder utilizar este tipo de tecnología, se deben considerar métodos de preparación que sean escalables y de bajo coste.

Las técnicas de preparación de capas delgadas se dividen en dos grupos:

- Físicas: requiere un blanco sintetizado previamente del material que se va a depositar, entre las que se encuentran por ejemplo la ablación láser o la pulverización catódica o *sputtering*.
- Químicas: en las que tienen lugar reacciones químicas entre los precursores. La deposición química de disoluciones o CSD (*Chemical Solution Deposition*) o el depósito químico en fase vapor o CVD (*Chemical Vapor Deposition*) son ejemplos de este tipo de técnica. Cabe destacar que las técnicas basadas en disoluciones suelen ser más baratas, con velocidades de depósito mayores y con un alto control estequiométrico comparado con las técnicas físicas.

A continuación, se resumen algunas de las características de diferentes técnicas utilizadas en la bibliografía en la preparación de capas delgadas de BNT-BT.

Ablación láser

La ablación láser es un método de deposición física de vapor bien establecido en la comunidad científica y utilizado en la fabricación de capas delgadas de diferentes materiales. Si bien es un método eficaz, no es adecuado para la producción industrial. Esta técnica permite la deposición repetitiva de un óxido multicomponente sobre un sustrato. Una de las técnicas que utiliza este método es la deposición por láser pulsado o PLD (en inglés, *Pulsed Laser Deposition*). En un sistema PLD, un haz láser pulsado es dirigido a un blanco sólido y la interacción entre los dos

componentes crea un plasma de material que es transportado hacia el sustrato que está colocado directamente en la línea del plasma. Una de las ventajas de esta técnica es su capacidad para evaporar el material convenientemente de manera que se obtienen capas con la misma composición química que el material de partida. Además, nos permite controlar el espesor de la capa de manera precisa.

En el caso del BNT-BT, se han obtenido capas delgadas mediante esta técnica sobre diferentes sustratos, MgO, (011)-LaAlO₃, Pt(111)/Si, Nb:SrTiO₃ y Pt/TiO₂/SiO₂/Si [51]–[57]. El análisis cristalino de las capas sobre MgO y sobre Pt(111)/Si, cuando se utiliza RF-PLD (*Radiofrequency beam discharge assisted PLD*) para crecer la capa, muestra la obtención de capas orientadas en la dirección (100) [51], [53]. Se analizaron también las propiedades eléctricas de las capas que muestran valores comparables a los obtenidos en la preparación de cerámicas de BNT-BT, valores elevados de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas bajas. Cabe destacar que estudios realizados mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman a capas delgadas de BNT-BT preparadas por PLD sugieren el desplazamiento de la MPB hacia concentraciones más elevadas de BaTiO₃ respecto a los resultados obtenidos en las cerámicas [52], [53].

Deposición química de disoluciones o CSD

Una de las técnicas químicas más utilizadas en la preparación de capas delgadas son las llamadas de deposición química de disoluciones o CSD. El desarrollo de esta metodología tiene su origen en la fabricación de capas de BaTiO₃ en 1976 a partir de disoluciones precursoras [58].

Durante los últimos años, el número de trabajos relacionados con la preparación de capas delgadas mediante este método ha ido en aumento debido a las ventajas que presenta y su versatilidad. Las reacciones químicas que tienen lugar en fase líquida a nivel molecular permiten un gran control composicional y presentan una elevada homogeneidad. Las condiciones de procesado son más suaves en cuanto a temperaturas de los tratamientos térmicos, a los tiempos necesarios en comparación con las condiciones utilizadas en el método cerámico y no requieren la utilización

del vacío. Por lo tanto, se considera una técnica de bajo coste para su aplicación en la fabricación de óxidos multicomponente.

La preparación de capas delgadas mediante CSD consta de diferentes etapas:

- I. Síntesis de la solución precursora que contenga los componentes de la composición del material que se quiere preparar.
- II. Deposición de la solución precursora sobre un sustrato.
- III. Realización de diferentes tratamientos térmicos. En primer lugar a bajas temperaturas para el secado, la pirolisis de las especies orgánicas y la formación de una capa amorfa. A continuación, un tratamiento térmico a altas temperaturas para la densificación y cristalización de la fase deseada.

La solución precursora se prepara mezclando y calentando mediante reflujo, los precursores metálicos o bien soluciones de los diferentes componentes. La ruta de preparación más utilizada es el método sol-gel, en donde la reactividad de los reactivos es alta y las especies en solución presentan una estructura muy diferente a la de los compuestos de partida.

Una vez se ha preparado la solución precursora, se deposita sobre el sustrato habitualmente mediante *spin-coating*, aunque también se utilizan técnicas como el *dip-coating* o *spray coating*. En la Figura 1.3.3 se presenta un diagrama esquemático del proceso de *spin-coating*.

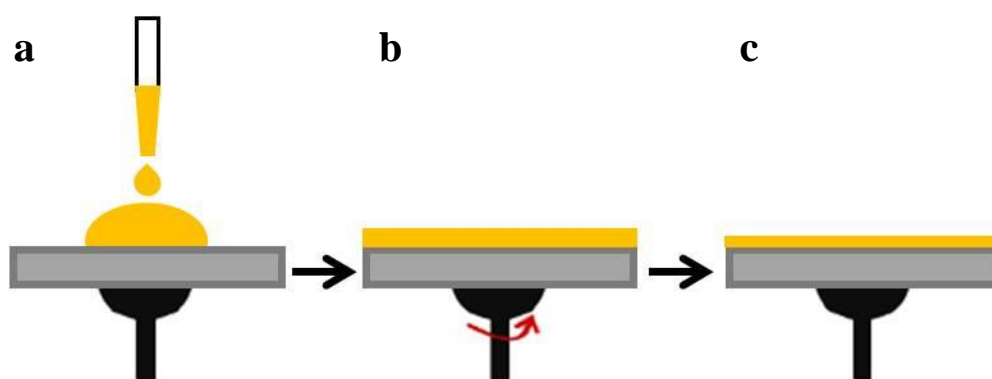


Figura 1.3.3 Esquema de las diferentes etapas del proceso de *spin-coating*. **a.** Deposición de la solución. **b.** Aceleración y **c.** Obtención del precursor de capa delgada.

En primer lugar el sustrato se mantiene sobre un soporte giratorio mediante la aplicación del vacío por la parte posterior del sustrato. A continuación, con la ayuda de una jeringa o pipeta se deposita la solución precursora sobre el sustrato hasta cubrir toda su superficie, Figura 1.3.3 a. El sustrato se acelera rápidamente entre 1000-9000 rpm, Figura 1.3.3 b. La velocidad de rotación, la aceleración, el tiempo de rotación y la viscosidad de la solución se pueden modificar para controlar el espesor de la capa delgada, Figura 1.3.3 c.

En este punto, la capa depositada sobre el sustrato presenta una fracción orgánica significativa que forma parte de los disolventes empleados para la disolución de los precursores metálicos en la preparación de la solución precursora. Por ello, para obtener la fase deseada es necesario eliminar el disolvente y las fracciones orgánicas mediante un tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de cristalización. Normalmente, se llevan a cabo dos tratamientos térmicos para obtener capas delgadas densas. Durante el primer tratamiento térmico (pirólisis) la capa se deposita sobre una placa calefactora y se calienta a temperaturas entre 200-400 °C y así eliminar las especies orgánicas. Finalmente, la capa se calcina a continuación mediante un tratamiento térmico apropiado para obtener la estructura cristalina requerida.

En el caso del BNT-BT, uno de los inconvenientes es la posible pérdida de elementos volátiles durante los tratamientos térmicos debido a la gran relación superficie/volumen de las capas delgadas. Por ello, normalmente se emplean excesos de estos elementos en la preparación de la solución precursora para compensar las pérdidas. En general, las capas delgadas de BNT-BT preparadas por técnicas químicas incorporan excesos de los precursores metálicos de los elementos volátiles [59]–[61]. Capas delgadas de $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ con $x = 0,055$ preparadas por CSD a partir de disolución que contenían excesos de sodio y bismuto muestran mejores propiedades ferroeléctricas y dieléctricas que las capas obtenidas a partir de disoluciones que solo contenían exceso de sodio [59]. Además, Cernea *et al.* sugieren que el uso de excesos de precursores de sodio y bismuto puede evitar la aparición de fases secundarias en capas delgadas de BNT-BT [62].

Por otro lado, se ha estudiado el efecto de la incorporación de diferentes agentes dopantes como Li [63] o Rb [64] con el objetivo de mejorar las propiedades eléctricas de las capas delgadas de BNT-BT. El dopaje con litio mejora significativamente las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. Tanto la polarización remanente como el coeficiente piezoeléctrico aumentan con el aumento del contenido en litio, llegando a valores comparables a los de las capas delgadas de PZT. El dopaje con rubidio además mejora las propiedades dieléctricas y reduce significativamente la corriente de fuga.

1.4 Planteamiento y objetivos del trabajo

La necesidad de desarrollar materiales alternativos que puedan sustituir a las cerámicas y capas delgadas basadas en el $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) utilizadas en los dispositivos electrónicos supone un reto que en los últimos años ha llevado a la comunidad científica a profundizar en la búsqueda de nuevos materiales cerámicos piezoeléctricos libres de plomo.

Aunque son varios los sistemas libres de plomo potencialmente interesantes, este trabajo se ha centrado en el sistema $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) que es considerado como un posible candidato a remplazar a los materiales basados en el PZT y que además ha recibido una notable atención por parte de la industria. Las mejores propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del BNT-BT se consiguen para composiciones en la transición de fase morfotrópica (MPB), pero existe una gran controversia en la literatura tanto en la composición exacta donde se encuentra la transición como las estructuras cristalinas que presenta este sistema en esta zona del diagrama de fases.

Por ello, el objetivo principal de esta tesis doctoral es el estudio del sistema $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 para tener un mejor conocimiento de su comportamiento que permita mejorar sus propiedades funcionales. Para alcanzar este objetivo general, se deben abordar ciertos objetivos específicos.

En primer lugar, el procesamiento de cerámicas basadas en el BNT-BT debe ser estudiado y optimizado para utilizar diferentes métodos de síntesis

que sean reproducibles, escalables y simples, que facilitarán la obtención de cerámicas de alta densidad.

Además, determinar la posición de la transición de fase morfotrópica a través del estudio estructural en el sistema BNT-BT y evaluar el efecto del contenido de BaTiO_3 en las características estructurales, microestructurales y en las propiedades funcionales de estos materiales.

Durante los últimos años, se han llevado a cabo estudios de mejora de las propiedades funcionales de cerámicas basadas en el BNT-BT mediante la variación del método de síntesis o a través de la incorporación de dopantes en la estructura. Por lo tanto, se estudiará el efecto del dopaje con lantánidos como dopantes de tipo dador evaluando tanto el lantánido introducido como la concentración. Asimismo, se explora el efecto de dopantes de tipo aceptor en cerámicas de BNT-BT, analizando tanto el elemento introducido como su concentración. Finalmente, se evaluará el efecto de la modificación del método de preparación en las propiedades funcionales del material.

El principal problema en el procesamiento de capas delgadas basadas en el BNT-BT es el bajo control de la estequiometría debido a la presencia de especies volátiles. Por lo tanto, se analizan los diferentes pasos de la preparación de capas delgadas con el objetivo de desarrollar un procedimiento reproducible y escalable. Por otra parte, se estudia los efectos del dopaje en capas delgadas de BNT-BT.

Capítulo 2

Metodología experimental

2.1 Introducción

Actualmente, para la obtención industrial de materiales piezoeléctricos libres de plomo basados en el $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ con buenas propiedades eléctricas que puedan sustituir a los materiales basados en el $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ y ser implantados en dispositivos, es importante la elección de métodos de síntesis que sean viables tanto económica como tecnológicamente. Dentro de estos métodos de síntesis, la reacción en estado sólido ha sido ampliamente empleada en la preparación de cerámicas por su fácil implantación industrial y su bajo coste de producción. Por ello, la obtención de los materiales cerámicos de la presente tesis se ha llevado a cabo utilizando el método de síntesis por reacción en estado sólido, comúnmente conocido como método cerámico.

En este capítulo se describe con detalle el proceso experimental llevado a cabo para la obtención de cerámicas altamente densas de manera reproducible. En general, los puntos más importantes en la preparación de cerámicas son la elección de los reactivos, su pureza, así como su tamaño de partícula, las etapas de mezcla, y posterior calcinación. Finalmente, se optimizan las condiciones de sinterización.

2.2 Síntesis de los compuestos derivados de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

Con la finalidad de obtener cerámicas densas, y para que el procedimiento experimental sea reproducible y aplicable a la preparación de materiales derivados del BNT-BT, se establecieron y optimizaron todas las etapas del método de síntesis. Las diferentes etapas que comprenden el método de reacción en estado sólido son: 1. Homogeneización del tamaño de partícula de los reactivos, 2. Mezcla y homogeneización de los reactivos en función de la composición deseada, 3. Calcinación, 4. Molturación del polvo calcinado y 5. Sinterización.

Para la obtención de los compuestos derivados de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ se partió de los óxidos y carbonatos correspondientes. Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de las diferentes composiciones se resumen en la Tabla 2.2.1 junto con las principales características.

Tabla 2.2.1 Reactivos empleados en la preparación de cerámicas basadas en el BNT-BT.

	Referencia comercial CAS	Pureza (%)	Peso Molecular (g/mol)	Aspecto
Bi_2O_3	Sigma-Aldrich 1304-76-3	99,9	465,96	Polvo, amarillo
Na_2CO_3	Sigma-Aldrich 497-19-8	$\geq 99,5$	105,99	Granulado, blanco
BaCO_3	Sigma-Aldrich 513-77-9	≥ 99	197,34	Polvo, blanco
TiO_2	Sigma-Aldrich 1317-70-0	$\geq 99,9$	79,90	Polvo, blanco
La_2O_3	Fluka Chemika 1312-81-8	$\geq 99,98$	325,82	Polvo, blanco
Pr_6O_{11}	Sigma-Aldrich 12037-29-5	99,9	1021,44	Polvo, negro
Nd_2O_3	Sigma-Aldrich 1313-97-9	99,9	336,48	Polvo, azul
Gd_2O_3	Sigma-Aldrich 12069-62-9	99,9	362,50	Polvo, blanco
Ho_2O_3	Alfa Aesar 12055-62-8	99,99	377,86	Polvo, amarillo

Er_2O_3	Sigma-Aldrich 12061-16-4	99,9	382,52	Polvo, rosa
Yb_2O_3	Alfa Aesar 1314-37-0	99,99	394,08	Polvo, blanco
MnO_2	Fluka Chemika 1313-13-9	≥ 99	86,94	Granulado, metálico
Fe_2O_3	Sigma-Aldrich 1309-37-1	≥ 99	159,69	Polvo, rojo oscuro
ZnO	Sigma-Aldrich 1314-13-2	99,9	81,37	Polvo, blanco

2.2.1 Homogeneización del tamaño de partícula

Un hecho a tener en cuenta sobre los reactivos es el tamaño de partícula y su distribución. La distribución del tamaño de partícula de los diferentes reactivos es un parámetro que puede influir en la síntesis del material y en sus propiedades. Para un procesamiento óptimo de las cerámicas, los diferentes reactivos deben tener, idealmente, un tamaño de partícula pequeño y bastante homogéneo y así favorecer los procesos de difusión que tienen lugar en la reacción en estado sólido.

En la Figura 2.2.1 se muestran la distribución del tamaño de partícula de los diferentes reactivos comerciales, analizados mediante granulometría.

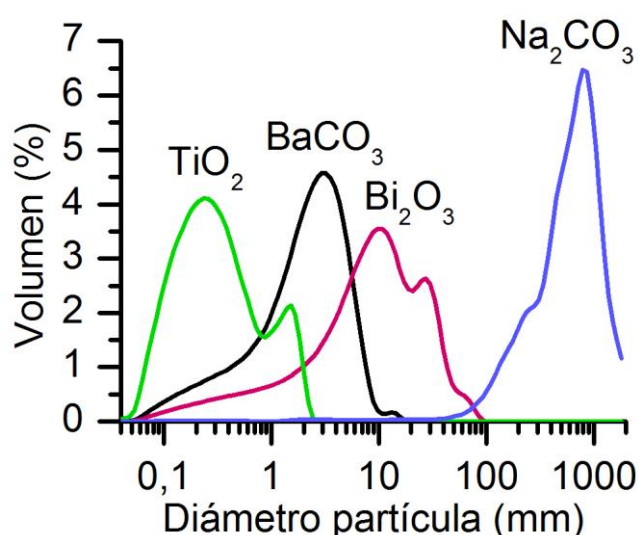


Figura 2.2.1 Distribución de tamaño de partícula de algunos de los reactivos necesarios para la preparación del BNT-BT y derivados.

Debido a la gran diferencia de tamaño de partícula del Na_2CO_3 en comparación al del resto de reactivos, fue necesario reducir su tamaño de partícula promedio mediante una etapa de molienda para así favorecer etapas posteriores del proceso, como el mezclado y homogeneización de los reactivos y la reacción en estado sólido.

La etapa previa de molienda es de gran importancia en la preparación de los materiales basados en el BNT-BT y se pone de manifiesto en la Figura 2.2.2, donde se presenta la distribución del tamaño de partícula del carbonato de sodio comercial y una vez realizada la molienda empleando un mortero de ágata o un molino planetario.

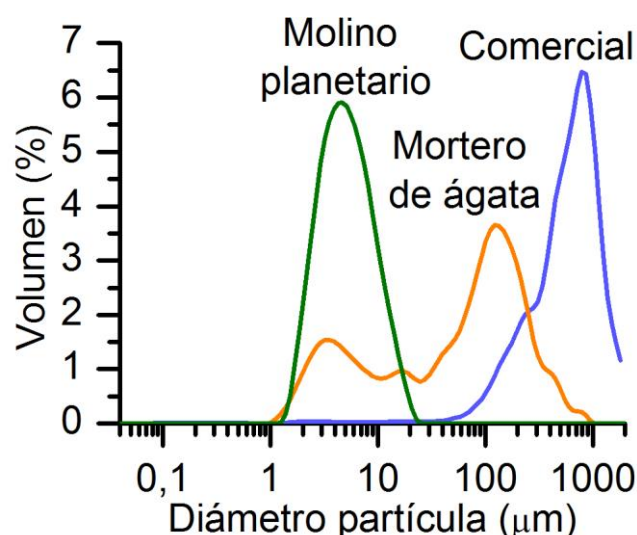


Figura 2.2.2 Distribución del tamaño de partícula del Na_2CO_3 comercial, después de la molienda en mortero de ágata y después de la molienda en molino planetario.

Tal y como se puede observar, el reactivo comercial sin molturar presenta un tamaño de partícula d_{50} de 650 μm aproximadamente y una distribución bastante heterogénea. Una vez molturado mediante mortero de ágata, se consigue disminuir notablemente el tamaño, $d_{50} \sim 80 \mu\text{m}$, sin embargo, la distribución del tamaño de partícula es bastante heterogénea.

En vista de los resultados tras la molienda con mortero de ágata, se utilizó un molino planetario. Una vez establecidas las condiciones de molturación (tiempo y velocidad de molienda), se logra disminuir de manera notable el tamaño de grano, $d_{50} \sim 6 \mu\text{m}$, y además se consigue obtener una distribución del tamaño de partícula homogénea.

Así, el proceso de homogeneización del tamaño de partícula, consta de una molturación mediante molienda en molino planetario, se utilizaron bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 de $\varnothing = 5 \text{ mm}$, como medio de molturación se utilizó etanol absoluto para evitar que el Na_2CO_3 absorba agua durante la molienda, ya que es un reactivo altamente higroscópico. Tras la molienda, se separaron las bolas de la suspensión formada por el Na_2CO_3 y el etanol absoluto y se llevó a sequedad a 100°C . Finalmente, se tamizó con un tamiz de acero inoxidable de luz de malla de $90 \mu\text{m}$.

En la Figura 2.2.3 se muestran las distribuciones de los tamaños de partícula de los reactivos después del proceso de molturación del carbonato de sodio. Esta etapa produce tamaños de partícula d_{50} entre $0,3$ y $10 \mu\text{m}$, para las materias primas empleadas. En cuanto a los óxidos de lantánidos y de metales utilizados en la preparación de las diferentes composiciones, no fue necesario reducir el tamaño de partícula.

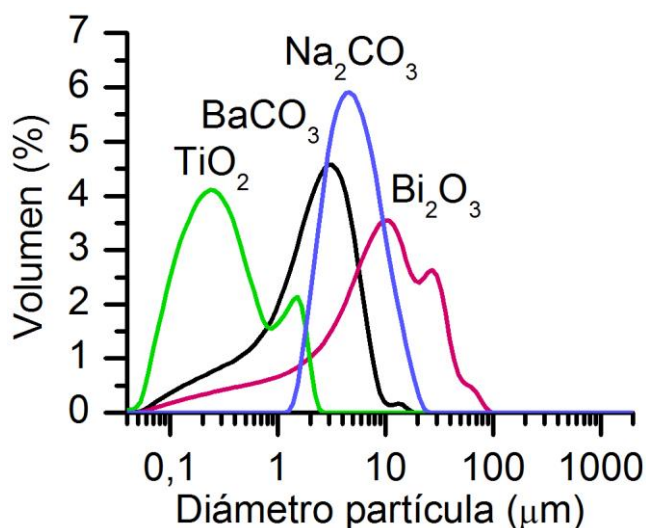


Figura 2.2.3 Distribución final del tamaño de partícula de los reactivos necesarios para la preparación del BNT-BT y derivados.

2.2.2 Mezcla y homogeneización

Una vez homogeneizado el tamaño de partícula, los reactivos fueron tratados térmicamente y almacenados en un desecador. Los carbonatos de sodio y de bario fueron deshidratados a 200°C durante una noche en una estufa. El óxido de titanio(IV) fue tratado a 900°C durante 8 horas realizando un enfriamiento rápido para obtener el óxido en su estructura tipo anatasa [65] mientras que el óxido de bismuto(III) se trató a 500°C .

siguiendo el mismo tratamiento para eliminar la presencia de carbonatos. En cuanto a los óxidos de los diferentes lantánidos, fueron tratados a 900 °C durante 8 horas con enfriamiento rápido para deshidratarlos. En el caso del praseodimio, se utilizó como reactivo, un óxido mixto de fórmula, Pr_6O_{11} , el cual contiene una mezcla de óxidos de praseodimio(III) y (IV). Se ha observado que a elevadas temperaturas, el Pr_6O_{11} descompone peritectoidalmente en Pr_2O_3 (fase α) [66], por tanto, una vez realizado el tratamiento térmico únicamente se obtienen iones de Pr^{3+} . Finalmente, los óxidos de los diferentes metales no necesitan ningún tratamiento previo.

A continuación, los óxidos y carbonatos se pesaron de acuerdo con la estequiometría de cada una de las composiciones. La mezcla de reactivos se molturó en un molino planetario durante 8 horas, se utilizaron bolas de ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 de $\varnothing = 1$ mm, y como medio de molturación se utilizó etanol absoluto. Una vez molturados, se separaron las bolas de la mezcla de reactivos y se dispersó mediante un dispersador ULTRA-TURAX®, con la finalidad de romper los posibles aglomerados que se forman durante la molienda. Tras este paso, la mezcla se llevó a sequedad y se tamizó con un tamiz de luz de malla de 90 μm .

2.2.3 Calcinación

Una vez mezclados y molturados los reactivos, cada una de las composiciones se caracterizó mediante análisis termogravimétrico con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de calcinación. En la Figura 2.2.4 se muestran los resultados del análisis termodiferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de la mezcla inicial de los reactivos molturados para la síntesis del $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ (0,94BNT-0,06BT).

En el intervalo de temperaturas estudiado de 25-1000 °C, la muestra presenta una pérdida de masa global de ~ 10 %. Para determinar con claridad la temperatura a la cual se produce cada uno de los fenómenos asociados a la pérdida de peso, se ha representado la derivada del análisis termogravimétrico. Así, se observan tres pérdidas de peso principales asociadas a reacciones endotérmicas que tienen lugar a 90 °C, 390 °C y 600 °C.

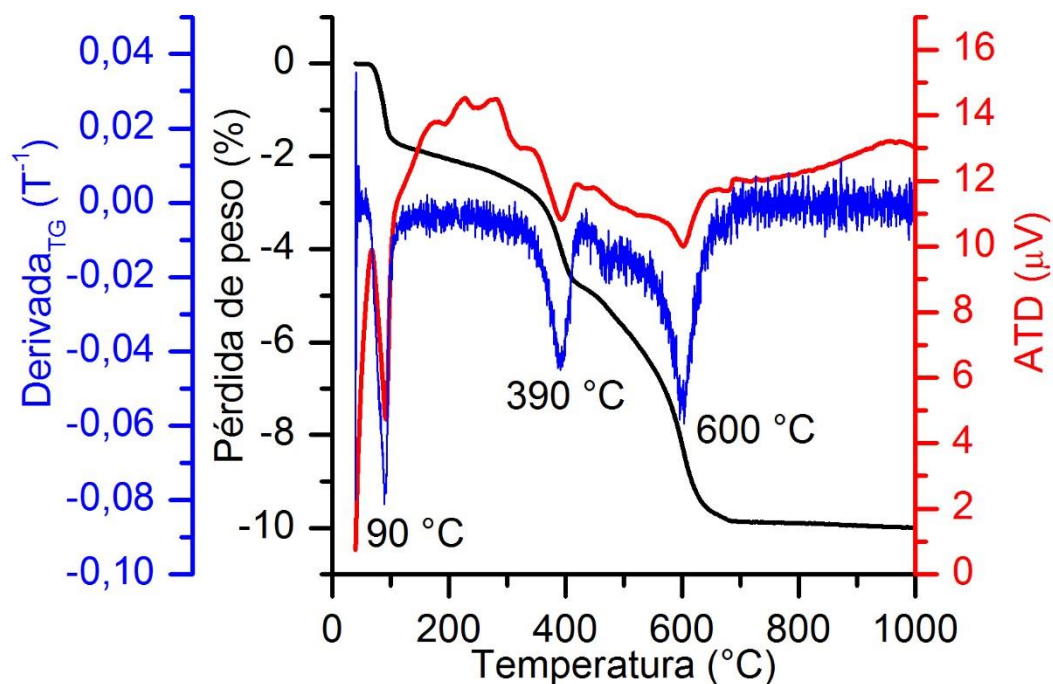
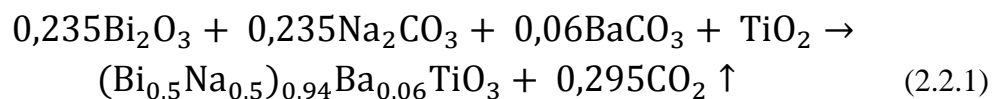


Figura 2.2.4 Curvas de ATD-TG de la mezcla de reactivos molturados para la síntesis del 0,94BNT-0,06BT. La línea azul representa la derivada del análisis termogravimétrico.

En primer lugar, se aprecia una ligera pérdida de masa asociada a la eliminación de agua presente en los reactivos a 90 °C. A temperaturas superiores, entre 300-600 °C, se observa la principal pérdida de peso correspondiente a la pérdida de CO₂ de los carbonatos presentes en la mezcla de reactivos.

Se puede estimar la pérdida total del peso que tiene lugar durante la calcinación a partir de la reacción que se muestra en la ecuación 2.2.1:



Teniendo en cuenta el peso molecular de cada uno de los reactivos y de los productos obtenidos, se puede estimar la pérdida de peso durante la reacción de formación del titanato de bismuto y sodio - titanato de bario. La pérdida de masa asociada a la pérdida de CO₂ es consistente con el valor obtenido mediante el análisis termogravimétrico.

Tal y como se puede observar, a temperaturas por encima de 700 °C, no se detectan pérdidas de peso significativas, y el análisis termodiferencial no muestra cambios, por tanto, la descomposición de los carbonatos y la formación de la perovskita de BNT-BT se completan al llegar a esta temperatura.

A la vista de los resultados, para estudiar el proceso de formación de la perovskita y determinar la temperatura óptima de síntesis se seleccionaron diferentes temperaturas para realizar tratamientos térmicos de 2 horas. En la Figura 2.2.5 se muestran los perfiles de calcinación empleados en la preparación de los materiales. La mezcla de reactivos molturada se trató térmicamente a 300 °C, temperatura en la que la descomposición de los carbonatos comienza, a 500 °C, la reacción de descomposición aún no es completa y a 700 °C, temperatura a partir de la cual los carbonatos habrían descompuesto por completo y la perovskita se habría formado de acuerdo con el análisis termodiferencial.

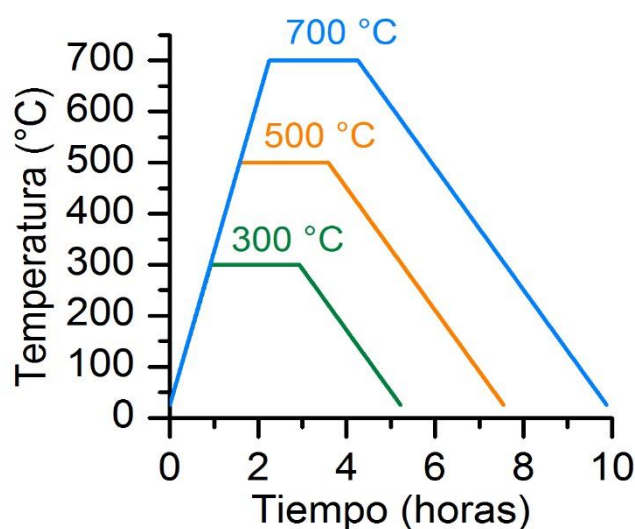


Figura 2.2.5 Perfiles de calcinación empleados para la mezcla de reactivos molturados para la síntesis del 0,94BNT-0,06BT a temperaturas de calcinación comprendidas entre 300 °C y 700 °C, velocidad de calentamiento de 5 °C/min y de enfriamiento a 2 °C/min.

Para el estudio de la reacción de descomposición térmica se caracterizaron, mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X, los polvos de BNT-BT calcinados a diferentes temperaturas. En la Figura 2.2.6 se presentan los espectros de infrarrojo del polvo molturado y calcinado a distintas temperaturas para la composición 0,94BNT-0,06BT.

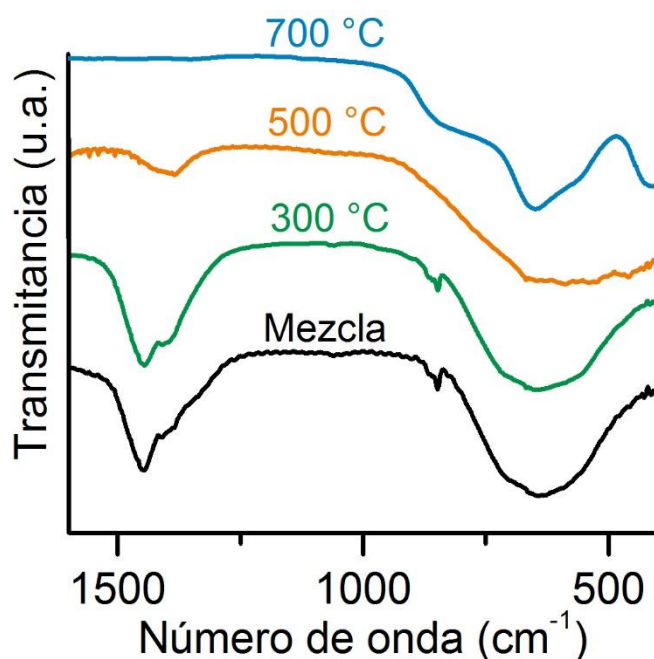


Figura 2.2.6 Espectros de infrarrojo de la mezcla de reactivos molturada y calcinada a diferentes temperaturas para el 0,94BNT-0,06BT.

El espectro de IR de la mezcla de reactivos molturada y sin tratamiento térmico muestra tres bandas de absorción principales a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ (formada por un doblete), a $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 630\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. La banda situada a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración de tensión asimétrica (ν_3) del C-O, típica de los carbonatos, CO_3^{2-} y en la zona de bajos números de onda, la banda alrededor de 880 cm^{-1} se asocia a la vibración de deformación fuera del plano (ν_2) del grupo carbonato [67]. Asimismo, en esta región, la banda ancha que aparece a 630 cm^{-1} , se debe a las vibraciones características de los enlaces Ti-O [68].

Si se analiza con más detalle la banda de absorción a 1450 cm^{-1} , debida a las vibraciones del grupo carbonato, podemos observar como a medida que aumenta la temperatura de calcinación va disminuyendo, habiendo desaparecido completamente a 700 °C . Este resultado está en concordancia con el resultado obtenido por ATD-TG, donde a temperaturas por encima de los 600 °C no se encontraron pérdidas de peso asociadas a la descomposición de los carbonatos. Finalmente, si estudiamos en detalle la región situada a bajos números de onda, se pueden observar pequeñas variaciones en la forma de las bandas en función del tratamiento térmico. En el caso de las muestras calcinadas a 500 °C , se obtiene una banda ancha entre 900 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , en cambio a temperaturas superiores se estrecha

significativamente. Este hecho denota que a temperaturas por encima de los 500 °C, la banda característica de los carbonatos ($\sim 880 \text{ cm}^{-1}$) desaparece y la banda más estrecha centrada a $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ se corresponde a las vibraciones características de los octaedros TiO_6 y podría ser asignada a las vibraciones de los enlaces Ti-O-Ti del octaedro [69]. La aparición de esta banda indica que la estructura perovskita está formada a 700 °C. Estos resultados obtenidos concuerdan de la misma manera con el análisis termodiferencial y termogravimétrico.

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de las muestras calcinadas a distintas temperaturas para la composición 0,94BNT-0,06BT se presentan en la Figura 2.2.7.

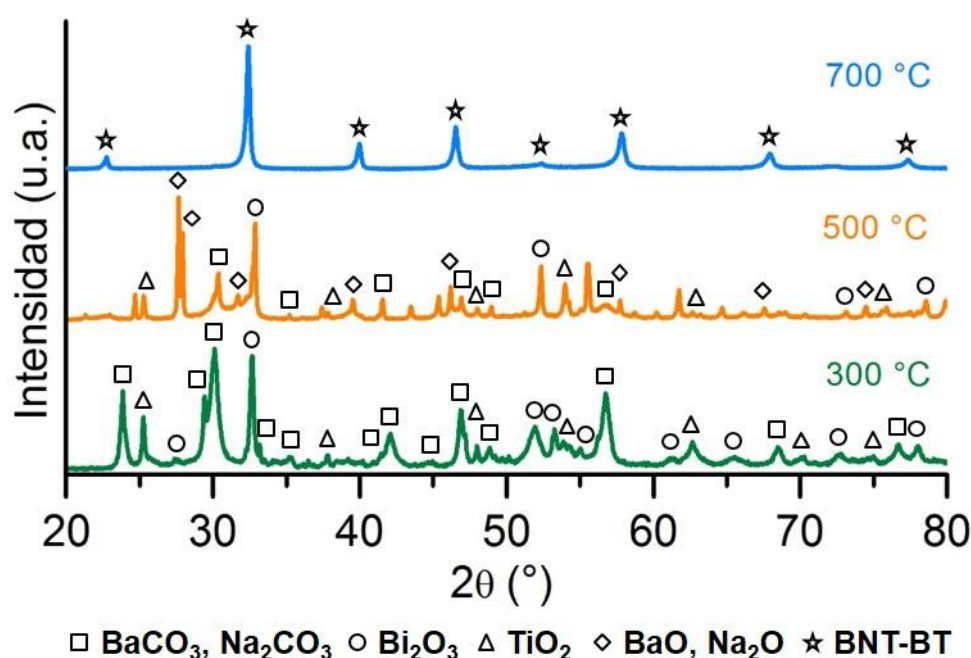


Figura 2.2.7 Diagramas de DRX de las muestras de 0,94BNT-0,06BT molidas y calcinadas a distintas temperaturas. Los cuadrados corresponden a BaCO_3 y Na_2CO_3 , los círculos a Bi_2O_3 , los triángulos a TiO_2 , los rombos a BaO y Na_2O y las estrellas a la perovskita de BNT-BT.

Los resultados obtenidos tras un tratamiento térmico a 300 °C, muestran la presencia de máximos de difracción correspondientes a cada uno de los reactivos de partida. Este hecho concuerda con la información obtenida del análisis termogravimétrico, a 300 °C no se observa una pérdida de peso significativa, esto quiere decir que la reacción de descomposición de los carbonatos no ha comenzado y en el polvo únicamente está presente la mezcla de reactivos molidos.

Tras el tratamiento térmico a 500 °C, aparecen nuevos máximos de difracción que corresponden al óxido de bario y al óxido de sodio. Según el análisis termogravimétrico, en este punto, la reacción de descomposición de los carbonatos presentes en la mezcla de reactivos ha comenzado y por lo tanto, aparecen en DRX los máximos de los productos propios de dicha descomposición, los óxidos correspondientes. Además de los óxidos, en el diagrama de difracción se observa todavía la presencia de reactivos de partida, Bi_2O_3 y TiO_2 , y BaCO_3 y Na_2CO_3 , menos intensos. Algunos máximos de difracción no han podido ser asignados y por tanto, podría tratarse de una fase intermedia.

En cambio, al realizar un tratamiento térmico a 700 °C, se aprecia la formación de una única fase, asignada a la perovskita de titanato de bismuto y sodio - titanato de bario (PDF 01-089-3109). Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante el análisis termogravimétrico y espectroscopia infrarroja. Por lo tanto, se establece como temperatura de calcinación de todas las cerámicas preparadas, 700 °C.

2.2.4 Molturación del polvo calcinado

Finalmente, tras el proceso de calcinación, los polvos obtenidos fueron nuevamente molturados con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula de las diferentes muestras de BNT-BT, y así favorecer la densificación en la etapa posterior de sinterización. La molienda se llevó a cabo en un molino planetario durante 8 horas, se utilizaron bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 de $\varnothing = 1$ mm, y como medio de molturación se utilizó etanol absoluto. Una vez molturado, se separaron las bolas de la mezcla de polvo calcinado y etanol, y se añadió un aditivo orgánico como aglomerante para facilitar las etapas posteriores de prensado y sinterización. El aditivo orgánico seleccionado fue el PARALOID-67 (Rohm and Haas), un polímero acrílico. La adición del aglomerante evita la formación de grietas en el interior de la pastilla al aplicar elevadas presiones [70].

El aglomerante se disolvió previamente en acetona al 20 % en peso y se añadió un 7 % en peso de la disolución a la mezcla del polvo calcinado y etanol. Finalmente, la mezcla se dispersó mediante un dispersador ULTRA-TURAX®, con la finalidad de romper los posibles aglomerados que se

forman durante la molienda y la homogeneización del aglomerante en toda la muestra.

Tras este paso, la mezcla se llevó a sequedad y se tamizó con un tamiz de luz de malla de 90 μm . La Figura 2.2.8 muestra la distribución del tamaño de partícula del polvo calcinado de 0,94 BNT-0,06 BT.

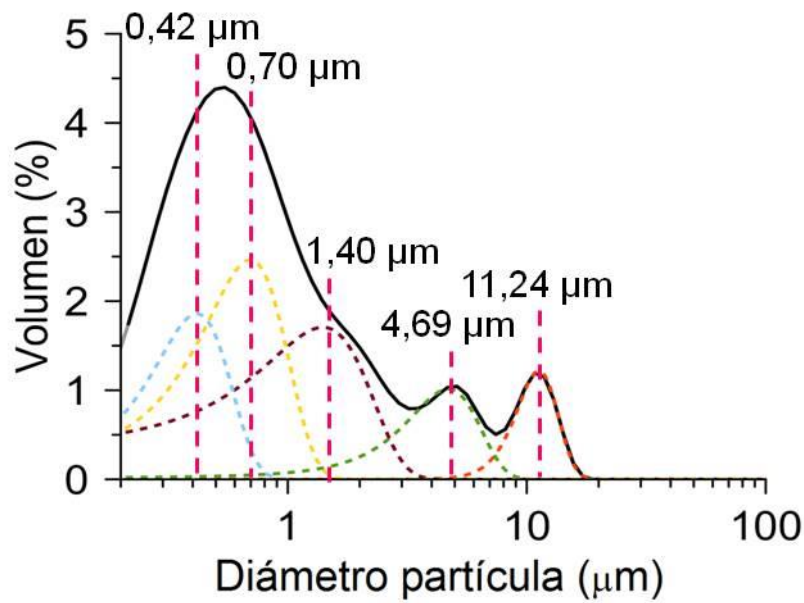


Figura 2.2.8 Distribución del tamaño de partícula del 0,94BNT-0,06BT calcinado a 700 °C.

Los resultados de granulometría del polvo calcinado muestran una distribución heterogénea del tamaño de partícula. Tras el tratamiento térmico a 700 °C y la posterior molturación, se obtienen mayoritariamente partículas con un diámetro pequeño, siendo $d_{50} \sim 0,8 \mu\text{m}$ y $d_{90} \sim 7,6 \mu\text{m}$. Asimismo, como se puede observar en la figura, también se obtienen partículas con un diámetro mayor de $\sim 11 \mu\text{m}$.

2.2.5 Sinterización

Por último, tras la molturación, los polvos fueron prensados y sinterizados con el objetivo de obtener cerámicas densas. Los polvos calcinados fueron conformados mediante prensado uniaxial, en una prensa hidráulica en forma de pastillas con un $\varnothing = 6 \text{ mm}$, aplicando una presión de 700 MPa. La presión aplicada fue optimizada midiendo la densidad en verde de las pastillas.

Las muestras compactadas fueron sinterizadas en atmósfera de aire y se decidió realizar diferentes tratamientos térmicos, a temperaturas comprendidas entre 1150 °C y 1250 °C, durante 2 horas. La Figura 2.2.9 muestra los perfiles de sinterización empleados en la preparación de las cerámicas de BNT-BT y derivados.

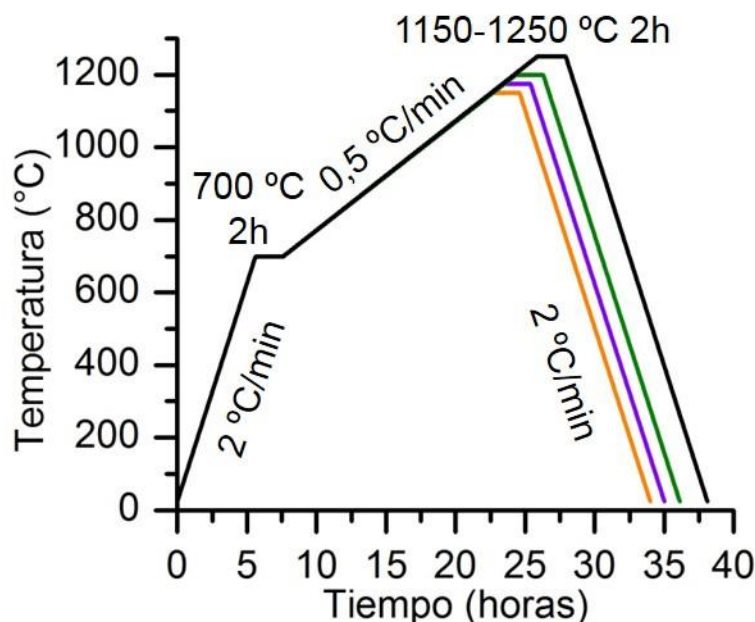


Figura 2.2.9 Perfiles de temperatura empleados en el proceso de sinterización para la cerámica de 0,94BNT-0,06BT.

Para los tratamientos térmicos de sinterización, en todos los casos, las muestras se depositaron sobre una lámina de platino y se recubrieron con polvo de la misma composición y se taparon con otra lámina de platino para evitar al máximo la posible volatilización de los elementos presentes.

Dado que se añadió aglomerante para favorecer el conformado de las pastillas, es necesario realizar un tratamiento térmico a 700 °C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento lenta, para eliminar en su totalidad este aditivo polimérico.

Una vez realizados los tratamientos térmicos de sinterización a distintas temperaturas, se analizó la densidad de las muestras mediante el método de Arquímedes. En la Figura 2.2.10 se presenta la variación de densidad en función de la temperatura de sinterización.

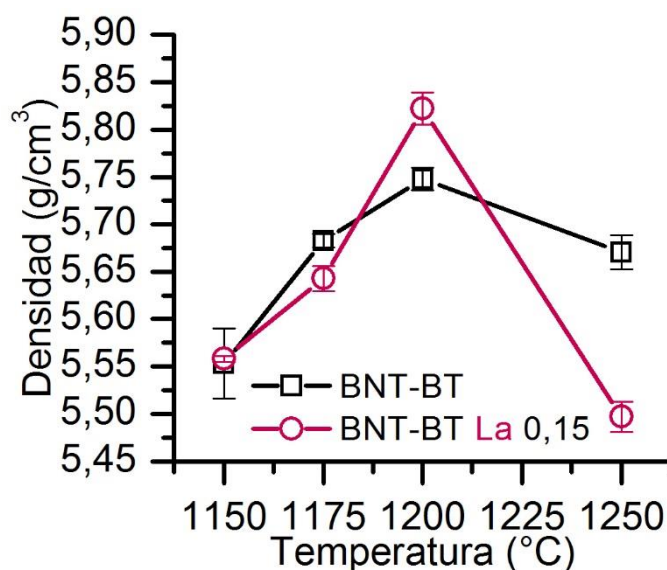


Figura 2.2.10 Densidad de las cerámicas de BNT-BT y BNT-BT dopado con lantano a diferentes temperaturas de sinterización.

En el caso del BNT-BT, la densidad aumenta en función de la temperatura hasta alcanzar un máximo a 1200 °C, con una $\rho = 5,75 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ que corresponde a una $\rho_{\text{rel}} \sim 96 \%$. A partir de dicha temperatura, la densidad de las cerámicas disminuye ligeramente. A modo de ejemplo se incluyen las densidades de la cerámica de BNT-BT dopada con lantano sinterizada a las mismas temperaturas, se aprecia el mismo comportamiento, un aumento de la densidad hasta alcanzar un máximo a 1200 °C y un descenso para temperaturas más elevadas. En el caso del BNT-BT dopado con lantano se obtiene una $\rho = 5,82 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ que corresponde a una $\rho_{\text{rel}} \sim 97 \%$. Por lo tanto, teniendo en cuenta estos resultados, se establece como temperatura óptima de sinterización de todas las cerámicas presentadas en esta tesis, 1200 °C.

2.3 Resumen

Para la preparación de cerámicas de BNT-BT se establecieron y optimizaron las distintas etapas que comprende el método de reacción en estado sólido, tales como la homogeneización del tamaño de partícula de los reactivos, la mezcla y homogeneización de los reactivos en función de la composición deseada, la calcinación, la molturación del polvo calcinado y finalmente la sinterización.

En un primer paso, para un procesado óptimo de las cerámicas, los diferentes reactivos deben tener, idealmente, un tamaño de partícula pequeño y una distribución de tamaño de partícula bastante homogénea, ya que puede influir en la síntesis y en las propiedades del material. En este caso, fue necesario reducir el tamaño de partícula del Na_2CO_3 mediante una etapa de molienda, debido a la gran diferencia de tamaño de partícula en comparación al resto de reactivos. De este modo se favorecen las etapas posteriores del proceso.

En segundo lugar, mediante los resultados de ATD-TG se consiguieron establecer las condiciones óptimas de calcinación. A la vista de estos resultados, se estudió el proceso de formación de la perovskita de BNT-BT mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X realizando tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Finalmente, se estableció como temperatura y tiempo de calcinación de todos los compuestos a preparar, 700 °C durante 2 horas.

A continuación, se establecieron las temperaturas óptimas de sinterización realizando tratamientos térmicos a diferentes temperaturas durante 2 horas. Finalmente, se obtuvieron densidades relativas del 96 % en el caso del BNT-BT sin dopar y del 97 % para la cerámica de BNT-BT dopada con lantano. En ambos casos, la densidad de las cerámicas aumenta hasta alcanzar un valor máximo a 1200 °C y disminuye al aumentar la temperatura. Por lo tanto, se estableció como temperatura óptima de sinterización 1200 °C para todas las cerámicas presentadas en esta tesis.

Finalmente, cabe destacar la importancia de optimizar la ruta de procesado para la obtención de cerámicas densas y la viabilidad de este método de

síntesis para su utilización a escala industrial por su fácil implantación y bajo coste de producción.

Capítulo 3

BNT-BT composiciones en la MPB

3.1 Introducción

En la actualidad, en la bibliografía existen trabajos centrados en el estudio del sistema $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ con composiciones cercanas a la región de la transición de fase morfotrópica (MPB) y su efecto en las propiedades funcionales. El estudio realizado por Takenaka *et al.* muestra la obtención de unas buenas propiedades piezoeléctricas alrededor de la composición $x = 0,06-0,07$ [30]. Por otro lado, Xu *et al.* y Chu *et al.* reportaron el máximo valor de coeficiente piezoeléctrico y dieléctrico en la composición del 8 % y 6 % de BT respectivamente [39], [71]. Hosono *et al.* prepararon cristales de BNT-BT que presentaban los valores máximos de constante dieléctrica y de factor de acoplamiento piezoeléctrico en el intervalo de composición $x = 5-9$ % [72]. Por lo tanto, para el sistema BNT-BT no existe una composición exacta donde se observe una mejora de las propiedades funcionales del material.

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en la caracterización, estructural, microestructural, dieléctrica, piroeléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de los materiales basados en el sistema $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ con composiciones alrededor de la MPB y así determinar la composición en la que se observa una mejora de las propiedades funcionales. Se analiza el efecto de la concentración de BaTiO_3 tanto en la estructura, la microestructura, como en las propiedades funcionales de las cerámicas preparadas.

3.2 Caracterización de las cerámicas basadas en $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$

3.2.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

Se llevó a cabo la preparación mediante reacción en estado sólido de las cerámicas de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ siendo $x = 0,05; 0,06$ y $0,07$ (BNT-BT x). El $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ presenta una estructura romboédrica a temperatura ambiente y grupo espacial $R3c$ [73] mientras que el BaTiO_3 presenta estructura tetragonal a temperatura ambiente con grupo espacial $P4mm$ [34]. Así, el estudio de los resultados de difracción de rayos X del polvo de las cerámicas de BNT-BT x se llevará a cabo teniendo en cuenta estas estructuras.

El diagrama de difracción de rayos X sobre polvo cristalino del BNT-BT 0,05 se muestra en la Figura 3.2.1 a. Los resultados muestran la formación de una fase única con estructura de tipo perovskita.

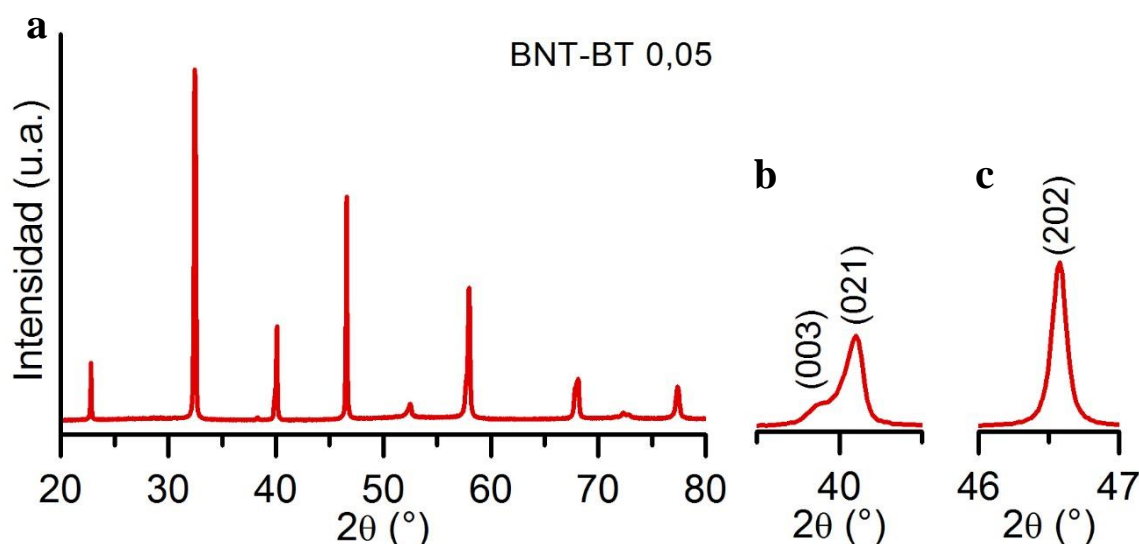


Figura 3.2.1 a. Diagrama de DRX de la cerámica BNT-BT 0,05. **b.** Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **c.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Una simetría romboédrica con grupo espacial $R3c$ se caracteriza por la presencia de los máximos de difracción correspondientes a los planos (003) y (021) alrededor del ángulo $2\theta = 40^\circ$ y la reflexión (202) en el intervalo

$46^\circ < 2\theta < 47^\circ$ [74], [75]. La Figura 3.2.1 b. y c. muestra en detalle las regiones $39,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$ y $46^\circ < 2\theta < 47^\circ$, respectivamente. El diagrama de difracción de rayos X de la cerámica de BNT-BT 0,05 presenta las características de la fase romboédrica del BNT, dos máximos de difracción en la zona de 40° y un único máximo de difracción situado a $46,5^\circ$.

En el caso del BNT-BT 0,07, los resultados de difracción de rayos X se muestran en la Figura 3.2.2 a-c.

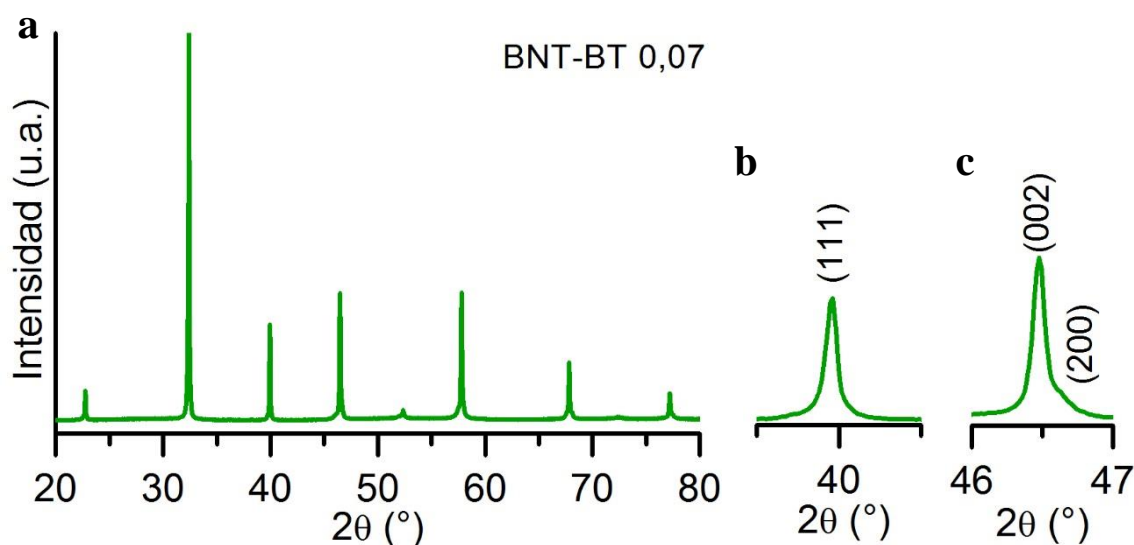


Figura 3.2.2 a. Diagrama de DRX de la cerámica BNT-BT 0,07. **b.** Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **c.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

En la Figura 3.2.2 a., los resultados muestran la formación de una fase única con estructura perovskita. En la Figura 3.2.2 b., se observa como al aumentar el contenido de BaTiO_3 , el desdoblamiento de los máximos (003)/(021) correspondiente a una simetría romboédrica, evoluciona a un único máximo de difracción correspondiente a la reflexión (111) perteneciente a una simetría tetragonal. En la Figura 3.2.2 c. sucede un caso similar, al aumentar el contenido de BaTiO_3 , se observa como aparecen las reflexiones (002)/(200) correspondientes a una estructura tetragonal en lugar de la reflexión romboédrica (202).

Los resultados de difracción de rayos X de las cerámicas de BNT-BT 0,06 se muestran en la Figura 3.2.3 a. Los diagramas presentan estructura perovskita y no se detectan fases secundarias. Tal y como se puede observar en las ampliaciones de las diferentes regiones del diagrama de difracción de rayos X en la Figura 3.2.3 b. y c., la composición $x = 0,06$

presenta diferentes estructuras. Hecho que confirma que esta composición se encuentra en la región de la transición de fase morfotrópica donde pueden coexistir las fases romboédrica, tetragonal y pseudocúbica.

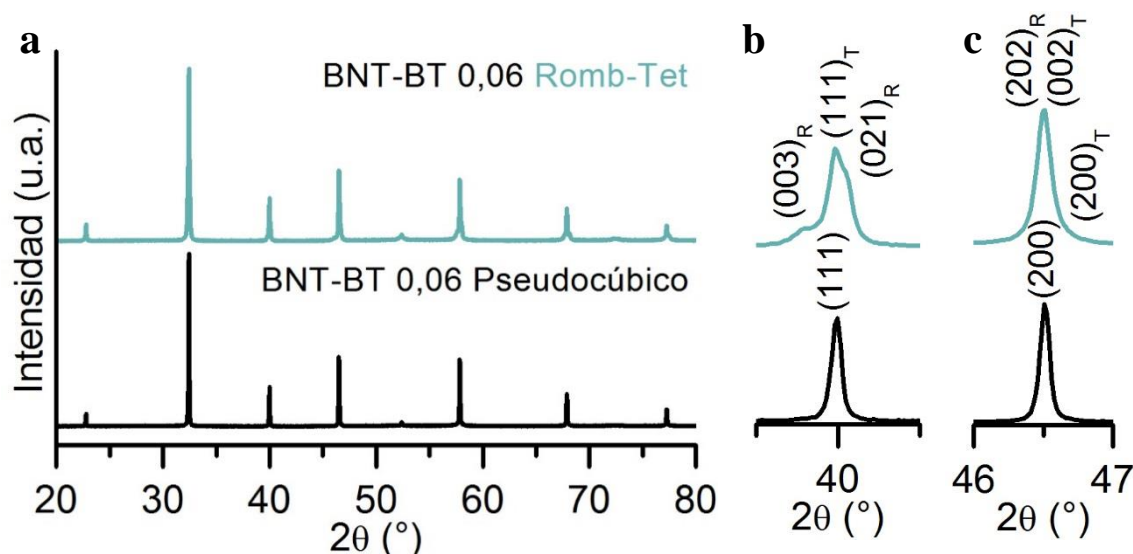


Figura 3.2.3 a. Diagramas de DRX de la cerámica BNT-BT 0,06. **b.** Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **c.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Un estudio en detalle de los máximos de difracción en los intervalos representados en la Figura 3.2.3 b. y c., muestra en uno de los casos la obtención de un único máximo de difracción en ambas regiones del diagrama de difracción de rayos X, por lo tanto, esta cerámica presenta una estructura que se encuentra entre romboédrica y tetragonal y se asocia a una estructura pseudocúbica (BNT-BT 0,06 Pseudocúbico). Resultados similares han sido descritos en la bibliografía, asociando esta estructura a una simetría pseudocúbica [35]–[37].

Por otro lado, para la misma composición, aparecen tres máximos de difracción en la región centrada en $2\theta = 40^\circ$ y un único máximo que presenta asimetría en el intervalo $46^\circ < 2\theta < 47^\circ$ que se corresponde con la coexistencia entre las fases romboédrica y tetragonal (BNT-BT 0,06 Romb-Tet).

Un examen en detalle de los máximos de difracción en los intervalos representados de 2θ de las cerámicas de BNT-BT x, pone de manifiesto un desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos menores al aumentar la concentración de bario. Este hecho se debe a la introducción

del bario, que presenta un radio iónico mayor de 1,35 Å, en la posición A de la perovskita en sustitución del bismuto y el sodio (1,03 Å y 1,02 Å, respectivamente) [76].

Se analizaron los diagramas de difracción mediante refinamiento Rietveld, utilizando *FullProf* [77], con la finalidad de asignar los índices de Miller y determinar la evolución de los parámetros de celda en función de la concentración de bario. En la Figura 3.2.4 se muestra el ajuste realizado para la cerámica de BNT-BT para $x = 0,06$ con simetría pseudocúbica y grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

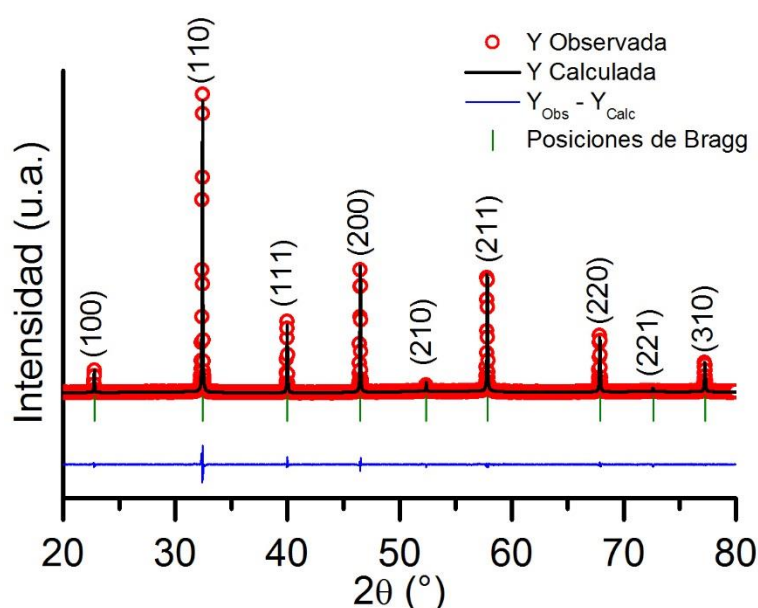


Figura 3.2.4 Diagrama de difracción de rayos X observado, calculado y la diferencia para el compuesto BNT-BT 0,06 Pseudocúbico.

Los resultados obtenidos de los parámetros de celda y los parámetros de ajuste para todas las cerámicas preparadas se presentan en la Tabla 3.2.1. Para el refinamiento de las cerámicas de BNT-BT x se consideró la coexistencia de la fase romboédrica con grupo espacial $R3c$ y tetragonal con grupo espacial $P4bm$ a excepción del BNT-BT 0,06 Pseudocúbico. En el caso de la fase tetragonal, se intentó realizar el ajuste con el grupo espacial $P4mm$, no obstante, no se pudo obtener un buen refinamiento.

Tabla 3.2.1 Sistema cristalino, fracción de fase y parámetros de celda obtenidos mediante refinamiento Rietveld de los resultados de DRX para un sistema tetragonal, romboédrico y pseudocúbico para las cerámicas basadas en BNT-BT x.

x	Sistema cristalino	Fase (%)	Parámetros de celda		V (Å ³)	R _p (%)	χ^2
			a (Å)	c (Å)			
0,05	Romboédrico	94,9	5,5028(1)	13,5452(4)	355,21(1)	17,11	6,92
	Tetragonal	5,1	3,8966(5)	3,8827(3)	58,95(4)		
0,06	Pseudocúbico	100	3,9021(8)	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
0,06	Romboédrico	58,9	5,5042(3)	13,5757(2)	356,19(4)	7,68	3,54
	Tetragonal	41,1	3,9007(7)	3,9018(8)	59,37(1)		
0,07	Romboédrico	48,4	5,5219(7)	13,5265(0)	357,19(4)	8,70	4,01
	Tetragonal	51,6	3,9031(2)	3,9055(6)	59,49(9)		

El refinamiento Rietveld muestra una coexistencia entre las fases romboédrica y tetragonal del 94,9 %, 58,9 % y 48,4 % de fase romboédrica para las cerámicas de BNT-BT 0,05, BNT-BT 0,06 Romb-Tet y BNT-BT 0,07, respectivamente. En el caso del BNT-BT 0,06 Pseudocúbico se consideró únicamente la presencia de fase pseudocúbica. Cabe destacar que la calidad del ajuste obtenido para la cerámica x = 0,05 es debido a que el porcentaje de fase tetragonal requerida para realizar el ajuste es bajo. No obstante, se han obtenido variables de ajuste similares considerando únicamente la presencia de fase romboédrica. Así, los resultados obtenidos muestran que la transición de fase morfotrópica se sitúa en la composición de BNT-BT x = 0,06.

Espectroscopia Raman

Como se ha mencionado anteriormente, el BNT presenta simetría romboédrica y grupo espacial $R3c$ (C^6_{3v}) y el BT simetría tetragonal y grupo espacial $P4mm$ (C^1_{4v}) a temperatura ambiente. No obstante, el análisis por espectroscopia Raman se ha llevado a cabo respecto a la simetría romboédrica del BNT. Según el análisis de la teoría de grupos, el

BNT debería presentar 13 modos de vibración activos en Raman. El cálculo de la teoría de grupos realizado por Kreisel *et al.* presenta como representación irreducible $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_1 + 6E$ [78], [79]. Sin embargo, el análisis llevado a cabo por Petzelt *et al.* difiere con lo presentado en otros artículos. Suponiendo desorden en la posición A del BNT, Petzelt *et al.* predijeron como representación irreducible la formada por $\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_1 + 9E$ [80].

Las vibraciones pueden separarse en modos traslacionales de un catión aislado y, en modos internos de coordinación de los poliedros [81]. La espectroscopia Raman es una técnica sensible a las distorsiones del octaedro XY_6 (TiO_6 en este caso) de la estructura perovskita. Las vibraciones del octaedro TiO_6 , que presenta un grupo puntual de simetría O_h , son: A_{1g} , E_g , F_{1u} , F_{1u} , F_{2u} y F_{2g} [82]. De estas vibraciones, sólo los modos A_{1g} , E_g y F_{1u} son modos de tensión o *stretching*, mientras que el resto corresponden a modos de flexión o *bending*, tal y como se muestra en la Figura 3.2.5.

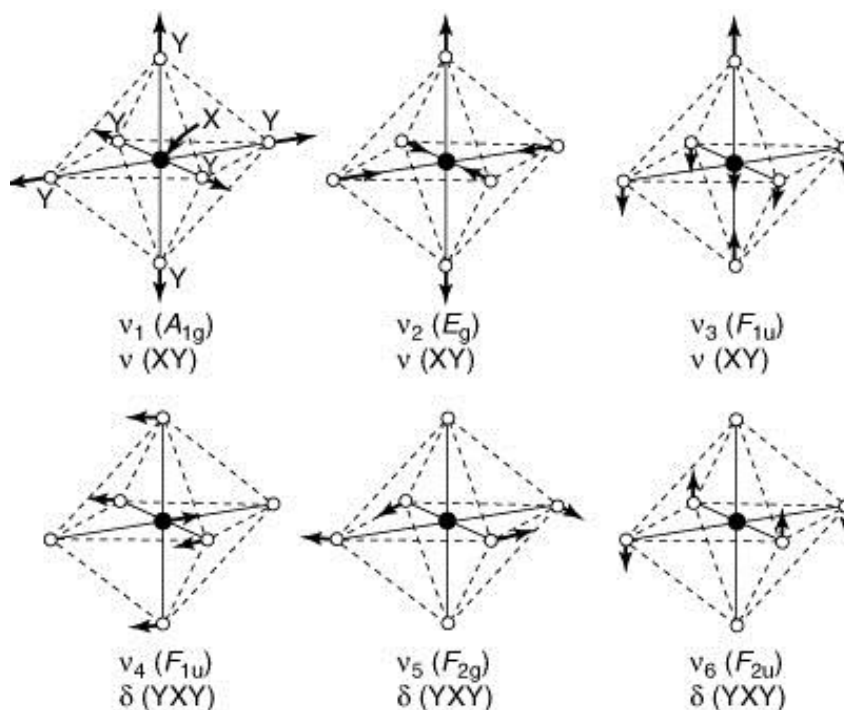


Figura 3.2.5 Representación esquemática de los modos de vibración interna del octaedro XY_6 (TiO_6) donde los modos v_1 - v_3 corresponden a modos de tensión (v) y los modos v_4 - v_6 a modos de flexión (δ) [67]

En la Figura 3.2.6 se presentan los espectros Raman de las cerámicas de BNT-BT x. Los espectros, de manera global, muestran un perfil compuesto por bandas anchas, que se puede atribuir al desorden en las posiciones A y a la superposición de los modos Raman debido a la anarmonicidad de la red. Además, algunos modos activos en Raman, son activos también en el infrarrojo; por lo tanto, su frecuencia depende de su carácter longitudinal y transversal que conlleva un ensanchamiento de las bandas en muestras policristalinas.

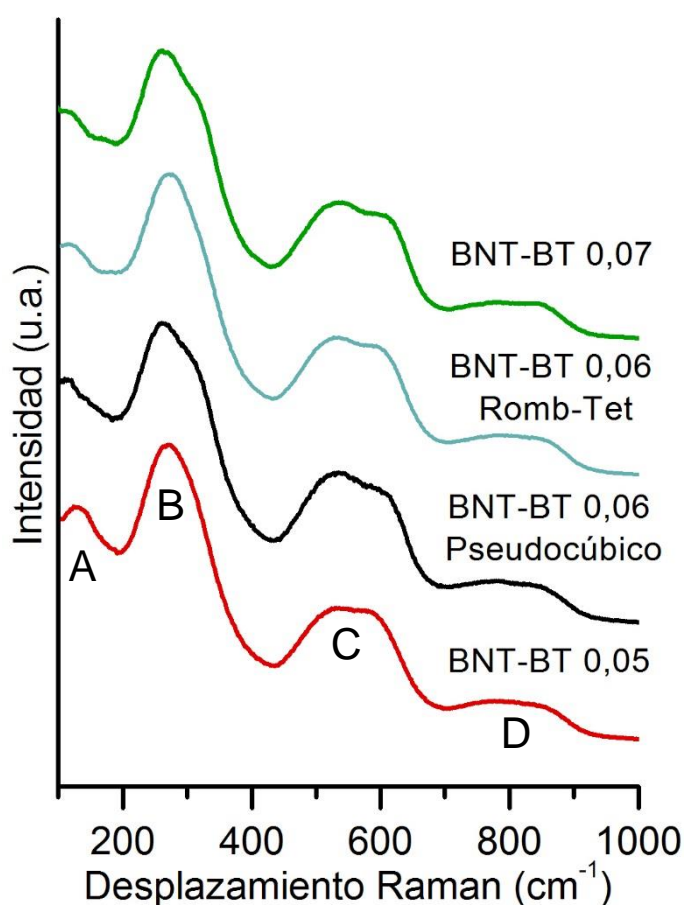


Figura 3.2.6 Espectros Raman de los materiales cerámicos BNT-BT x.

En el caso de la perovskita de BNT-BT, solo es posible detectar cinco modos de vibración activos al Raman en la región del espectro desde 100 hasta 1000 cm⁻¹, aproximadamente, de acuerdo con los trabajos publicados por Rout *et al.* [83] y Eerd *et al.* [84]. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía [75], [83], [85]–[87]. En todos los casos, se observan bandas centradas en 100-200 cm⁻¹ (A), 200-400 cm⁻¹ (B), 450-650 cm⁻¹ (C) y 750-900 cm⁻¹ (D), tal y como se muestra en la Figura 3.2.6.

Para estudiar en detalle los espectros obtenidos, en la Figura 3.2.7 a-d se muestra la deconvolución de los modos de vibración de las cerámicas de BNT-BT x.

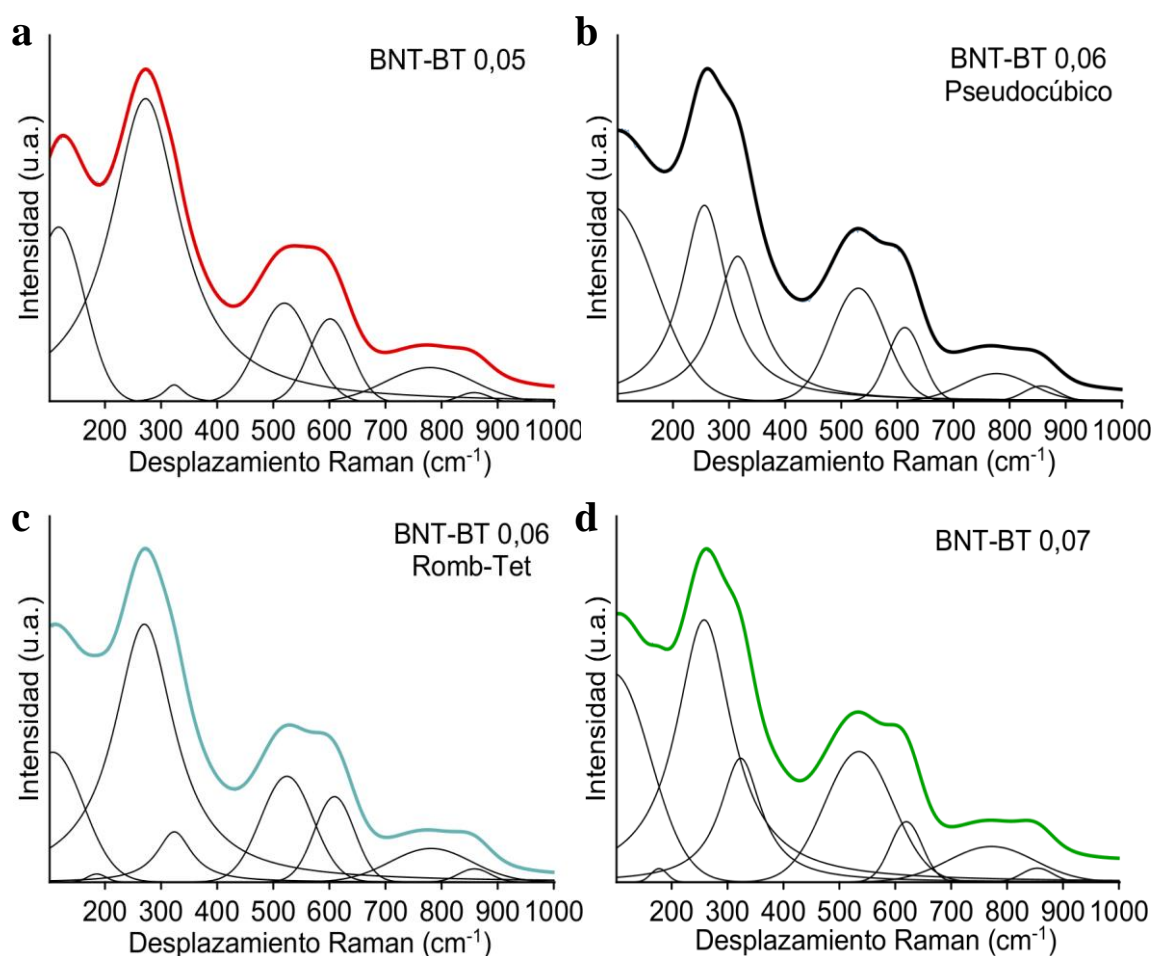


Figura 3.2.7 Espectros Raman de **a.** BNT-BT 0,05 **b.** BNT-BT 0,06 Pseudocúbico **c.** BNT-BT 0,06 Romb-Tet y **d.** BNT-BT 0,07. La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

La banda que aparece entre $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (A), asignada al modo de vibración A_1 [88], se asocia con las vibraciones de Na-O [78]. Si tenemos en cuenta la masa de los iones en la posición A de la perovskita, el modo asociado a la vibración Bi-O cabría esperar que apareciera a una frecuencia menor sin embargo, las condiciones experimentales no permitían medir por debajo de 100 cm^{-1} .

Como se muestra en la Figura 3.2.7 a-d, al aumentar el contenido de bario la posición de la banda se desplaza ligeramente hacia frecuencias menores. Este desplazamiento puede atribuirse a la sustitución en la posición A de la perovskita por un catión que presenta un radio iónico y una masa mayor

que el sodio, lo que comporta la creación de distorsiones en la posición A de la perovskita de BNT-BT. Cabe mencionar que las bandas situadas en esta región son sensibles a las transiciones de fase en las que la simetría de la posición A cambia [79].

En el caso de las cerámicas BNT-BT 0,06 Romb-Tet y BNT-BT 0,07, se observa la aparición de una banda cercana a 200 cm^{-1} . En la bibliografía se ha reportado en varios artículos la aparición de esta banda al aumentar el contenido del catión sustituto en la posición A en cerámicas basadas en BNT y se atribuye al desdoblamiento del modo asociado a la vibración A-O [83], [89].

Entre $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B) podemos observar la banda asociada al modo de vibración A_1 dominado por las vibraciones Ti-O de los octaedros [79]. Esta banda puede presentar algunos cambios debido a la distorsión relacionada con la inclinación de los octaedros TiO_6 o al desplazamiento de los cationes Ti^{4+} [78]–[80]. Por lo tanto, los cambios observados en las bandas en esta región del espectro indican modificaciones estructurales relacionadas con los cambios en los octaedros TiO_6 .

Los resultados obtenidos por Raman para esta banda muestran un desdoblamiento a medida que aumenta el contenido de BaTiO_3 que comienza a ser evidente para la cerámica de BNT-BT 0,06. Esta nueva banda se puede asignar a los modos Raman para una simetría tetragonal [89]. Por lo tanto, este desdoblamiento indica un cambio estructural en las cerámicas, consistente con los resultados de difracción de rayos X para estas cerámicas ya que presentaban estructuras diferentes.

Las dos bandas situadas a frecuencias altas, aproximadamente entre $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (C), se atribuyen a la vibración de TiO_6 , conocidos como los modos de *breathing* y *stretching* de los oxígenos de los octaedros [90]. Por último, las bandas anchas y poco intensas que aparecen entre $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, probablemente pueden ser relacionadas con la superposición de los modos $A_1(\text{LO longitudinal-optical})$ y $E(\text{LO})$ [78], [85], [91].

En óxidos con estructura perovskita, los modos que aparecen a frecuencias altas están comúnmente dominados por las vibraciones causadas

principalmente por los movimientos de los átomos de oxígeno cuando los cationes están casi en reposo [92]. Se cree que la masa de los cationes no juega un papel importante en el comportamiento del fonón en esta región del espectro, sin embargo, la naturaleza química de los cationes puede influenciar la posición del modo. De acuerdo con el concepto de espectroscopia *hard mode*, estas bandas deberían ser sensibles a cambios estructurales [78]–[80]. No obstante, los cambios observados en las bandas en esta región del espectro en el caso de las cerámicas de BNT-BT no varían de manera significativa en función de la composición. La intensidad de las bandas situadas entre $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ es la característica que más se ve modificada al aumentar el contenido de BaTiO_3 , lo que evidencia un cambio de fase y, por lo tanto, refuerza los resultados de difracción de rayos X obtenidos anteriormente.

3.2.2 Análisis microestructural

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las cerámicas de BNT-BT x se presentan en la Figura 3.2.8 a-d. Las imágenes muestran la estructura policristalina de las cerámicas con una microestructura compacta. En todos los casos se aprecian granos con forma cuboidal excepto en la cerámica de BNT-BT 0,06 Romboédrico-Tetragonal, Figura 3.2.8 c., donde los granos presentan formas poliédricas. En todas las cerámicas se obtuvo una distribución poco homogénea del tamaño de grano. En cuanto al tamaño de grano, a simple vista se observa una disminución en la cerámica de BNT-BT 0,07, Figura 3.2.8 d y un aumento considerable en el caso del BNT-BT 0,06 Romboédrico-Tetragonal, Figura 3.2.8 c.

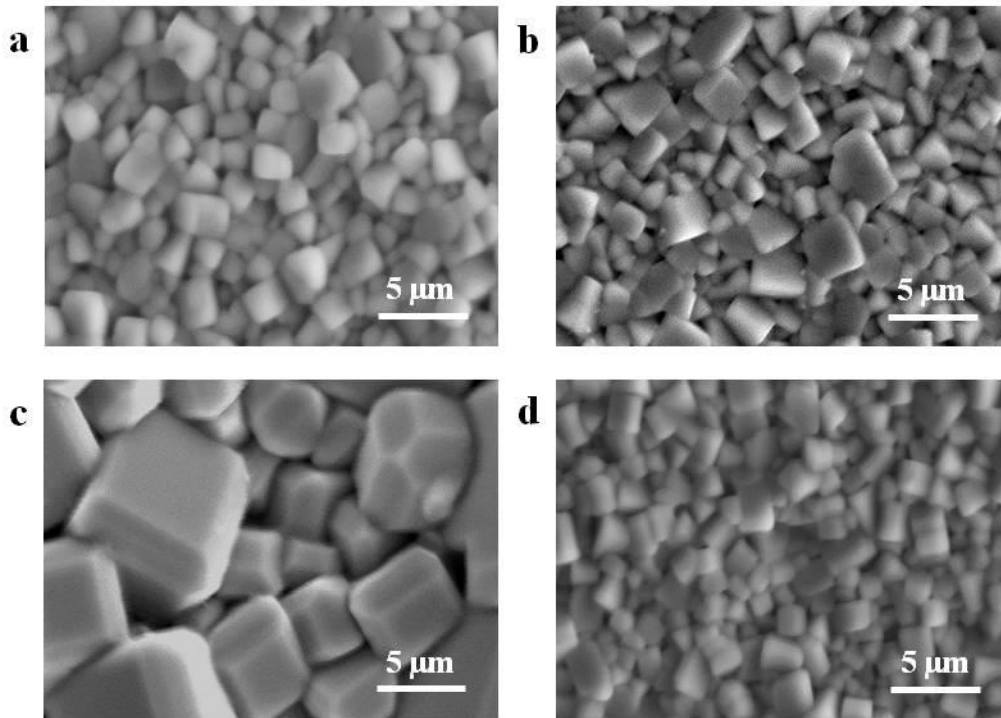


Figura 3.2.8 Micrografías de los materiales cerámicos **a.** BNT-BT 0,05 **b.** BNT-BT 0,06 Pseudocúbico **c.** BNT-BT 0,06 Romb-Tet y **d.** BNT-BT 0,07.

Se analizó mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 3.2.9. En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

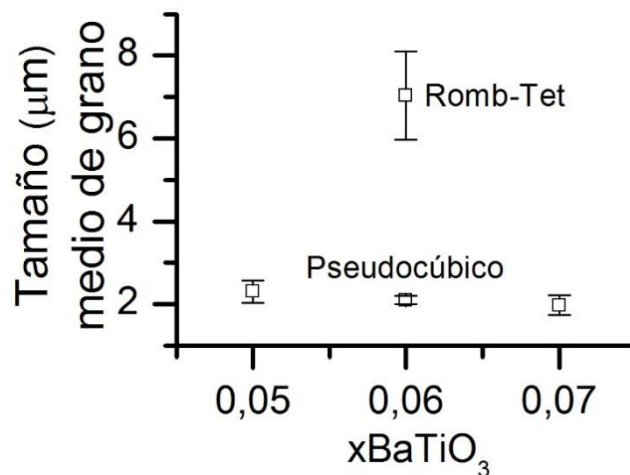
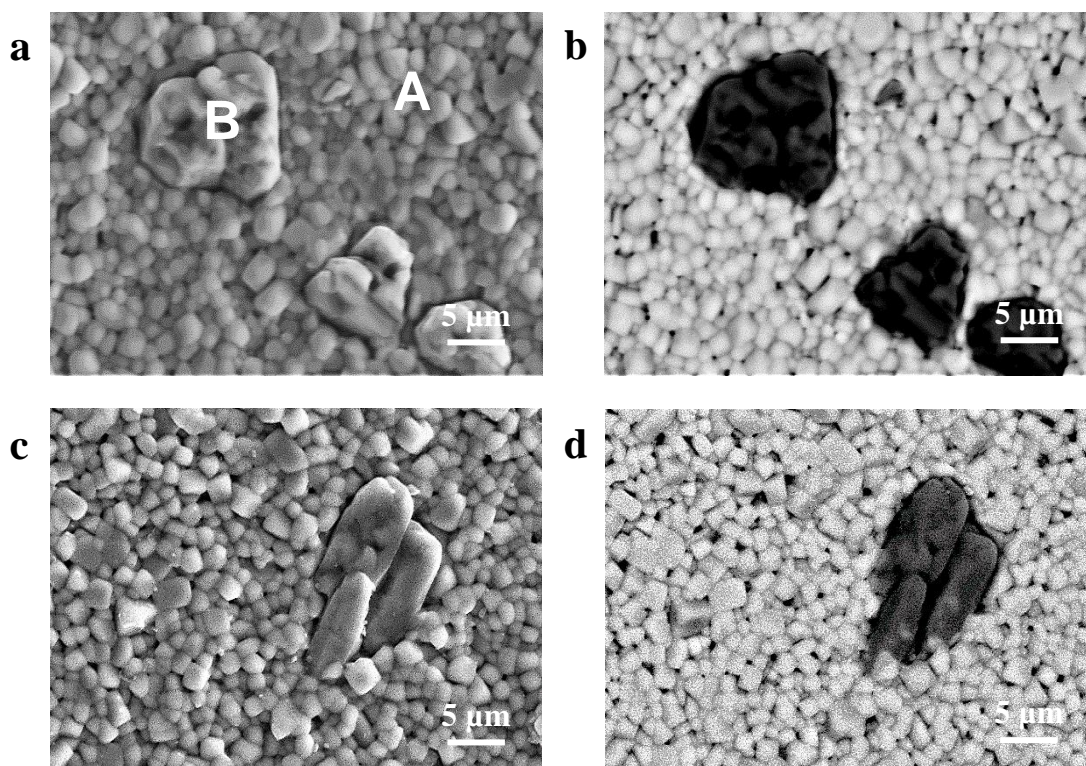


Figura 3.2.9 Evolución del tamaño de grano medio en función del contenido $x\text{BaTiO}_3$.

Tal y como se puede observar, el tamaño de grano se reduce al aumentar la concentración de BaTiO_3 , indicando así que la incorporación en el sistema

$(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ provoca una inhibición del crecimiento del tamaño de grano. No obstante, en el caso del BNT-BT 0,06 Romb-Tet se obtiene un tamaño de grano muy superior por la presencia de granos anormalmente grandes.

El análisis de la superficie de las cerámicas de BNT-BT x mediante SEM revela la presencia de dos regiones bien diferenciadas que presentan morfologías y composiciones diferentes. Se llevó a cabo el análisis composicional de las cerámicas mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS). A modo de ejemplo, en la Figura 3.2.10 a-d se muestran las micrografías SEM y BSE (electrones retrodispersados) de la cerámica de BNT-BT 0,05 y BNT-BT 0,06 Pseudocúbico. Se observaron resultados similares para todas las cerámicas.



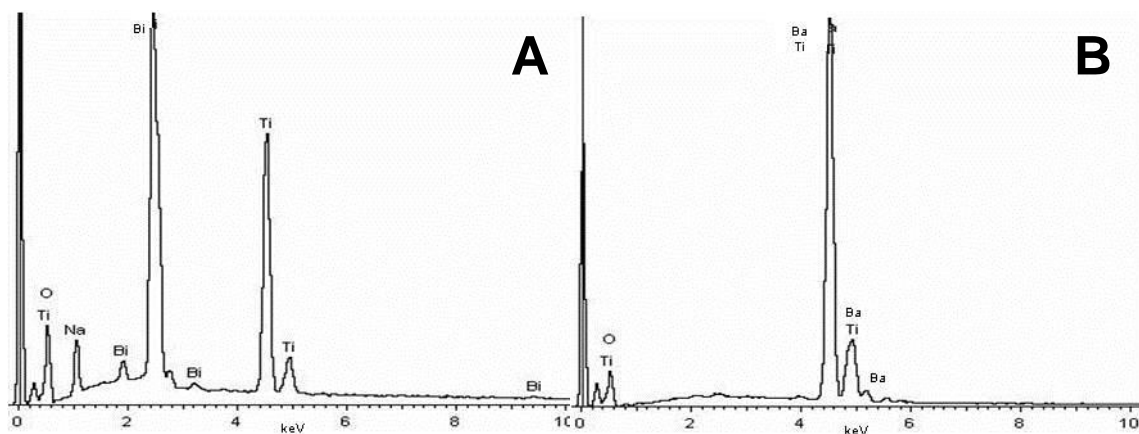


Figura 3.2.10 Micrografías de BNT-BT **a.** 0,05 SEM **b.** 0,05 BSE **c.** 0,06 Pseudocúbico SEM **d.** 0,06 Pseudocúbico BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **a.**

El análisis de EDS revela diferencias composicionales en función de las distintas zonas observadas en la Figura 3.2.10 a. Mientras que la región A, está formada por bismuto, sodio y titanio, la región B está constituida mayoritariamente por bario y titanio. Este hecho se ha observado para todas las cerámicas preparadas. Por lo tanto, se puede considerar que las cerámicas de BNT-BT están constituidas por una matriz de $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ en la que se encuentran granos de BaTiO_3 .

3.2.3 Propiedades dieléctricas

La evolución de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a 1 kHz para todas las cerámicas de BNT-BT x se muestra en la Figura 3.2.11 a. y b., respectivamente.

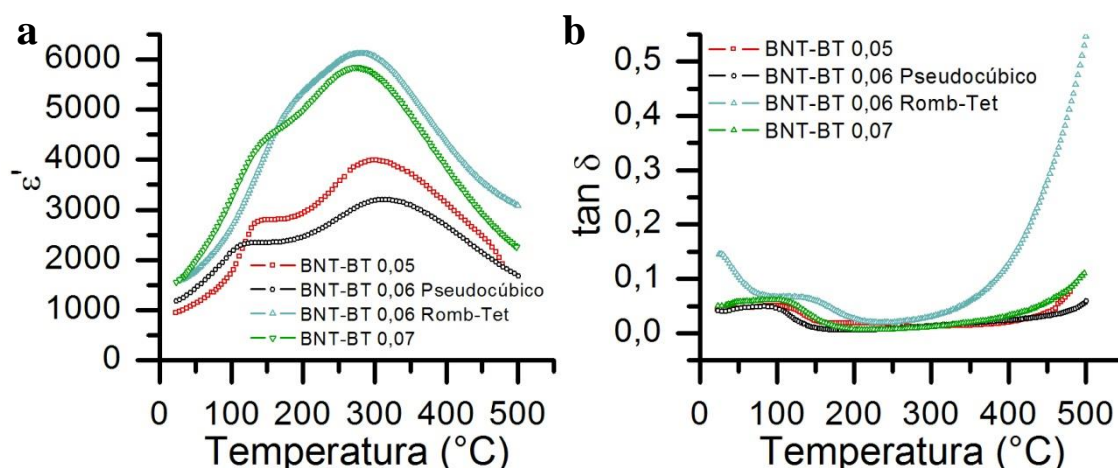


Figura 3.2.11 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en BNT-BT x. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT x.

Los resultados de la variación de la permitividad en función de la temperatura muestran en todos los casos dos anomalías dieléctricas características del sistema BNT-BT. La primera anomalía dieléctrica se observa alrededor de 100-150 °C, se asocia comúnmente a la transición de fase entre una fase ferroeléctrica y una fase antiferroeléctrica reportada en la bibliografía como tetragonal [33], [39], [94]. En la bibliografía generalmente, esta transición se relaciona con la temperatura de despolarización (T_d). A mayor temperatura, ~ 300 °C, se observa la segunda anomalía dieléctrica, que corresponde a la temperatura donde la permitividad relativa alcanza su valor máximo (T_m) y se relaciona con la transición entre una fase antiferroeléctrica tetragonal y una fase paraeléctrica de simetría cúbica. Aunque las transformaciones entre estados ferroeléctricos, antiferroeléctricos y paraeléctricos de estas cerámicas han sido extensamente investigadas, todavía existe cierto debate sobre la existencia de una fase antiferroeléctrica [71], [95].

El contenido de bario modifica las temperaturas a las que se producen las anomalías dieléctricas así como el valor de la permitividad relativa, más notable en el caso de la cerámica de BNT-BT 0,07 y BNT-BT 0,06 Romboédrico-Tetragonal, tal y como se puede apreciar en la Figura 3.2.11 a. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados reportados en la bibliografía [33], [39], [75], [94], [96]. En el estudio comparativo de la evolución de las pérdidas dieléctricas con la temperatura, Figura 3.2.11 b., el BNT-BT en las distintas composiciones presenta unos valores de

pérdidas dieléctricas bajos que se mantienen hasta temperaturas cercanas a la T_m , donde se observa un ligero aumento, más notable en el caso de la cerámica de BNT-BT 0,06 Romboédrico-Tetragonal.

Como se puede observar en la Figura 3.2.11 a., el ensanchamiento del máximo de la permitividad correspondiente a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica corresponde al carácter típico de una transición de fase difusa. Una transición de fase difusa en ferroeléctricos podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres polares de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura. En el caso del BNT-BT, el origen del carácter difuso de la transición de fase puede derivar del hecho de que diferentes cationes, Na^+ , Bi^{3+} y Ba^{2+} , ocupan la posición A de la perovskita, dando lugar a fluctuaciones de composición locales [39], [97]. Este tipo de transiciones se han observado en muchos compuestos con estructura perovskita y en compuestos que contienen bismuto, como por ejemplo, en cerámicas basadas en BNT [98], PLZT modificado con sodio [99], $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [100].

Con el objetivo de estudiar con mayor detalle las características de las diferentes transiciones de fase presentes en las cerámicas de BNT-BT x, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz). A modo de ejemplo, en la Figura 3.2.12 a. y b. se presenta el comportamiento de la cerámica de BNT-BT 0,05 y 0,06 Romb-Tet, respectivamente. Los resultados de las cerámicas de BNT-BT 0,06 Pseudocúbico y BNT-BT 0,07 muestran un comportamiento similar.

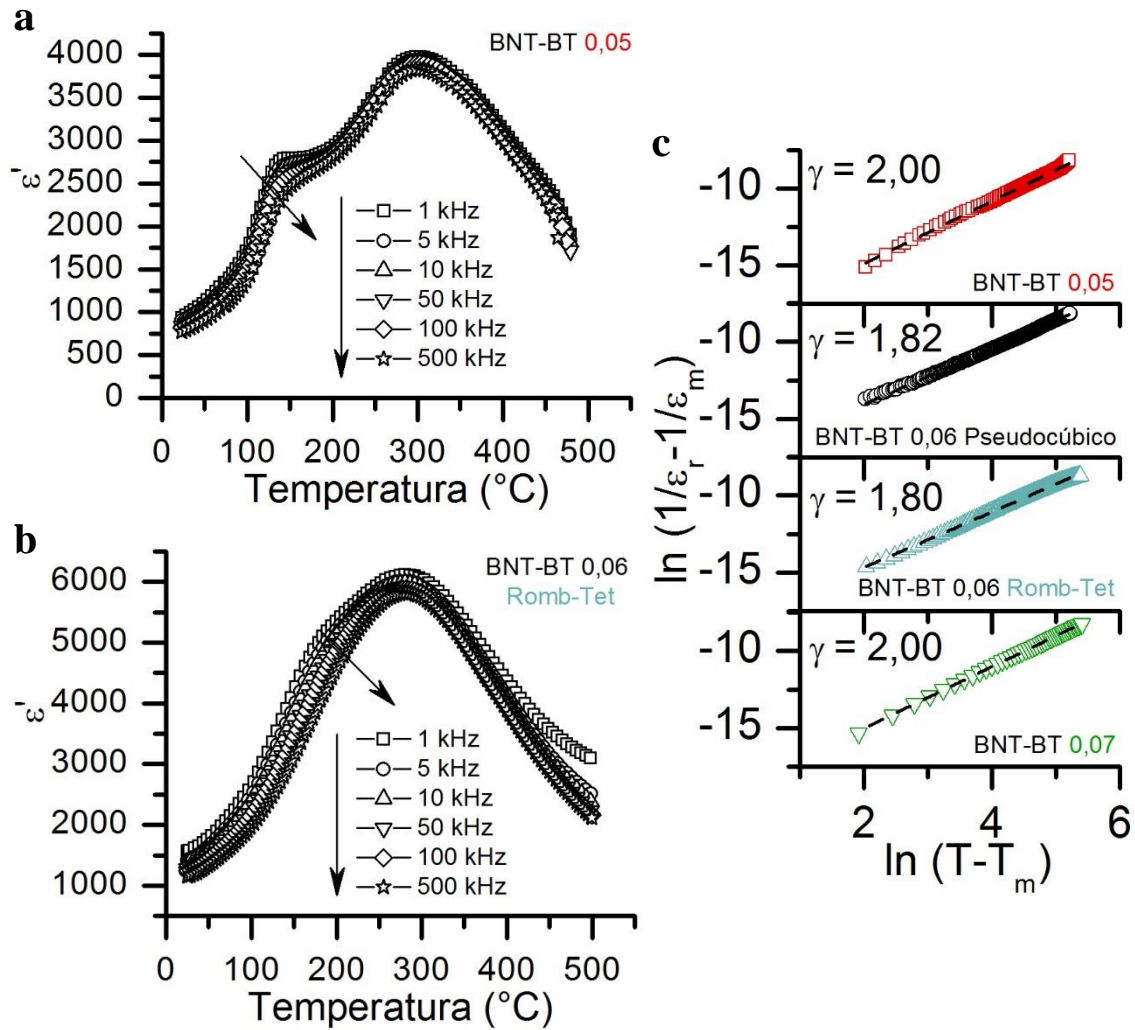


Figura 3.2.12 Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para **a.** BNT-BT 0,05 **b.** BNT-BT 0,06 Romb-Tet **c.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en BNT-BT x, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada.

Los resultados muestran claramente como la permitividad relativa presenta dependencia de la frecuencia alrededor y por debajo de la T_d , comportamiento típico asociado a una transición de fase de tipo relaxor. En cuanto al máximo de permitividad (T_m), es bastante ancho e independiente de la frecuencia que tal y como se ha comentado anteriormente, este comportamiento se asocia con una transición de fase difusa.

La difusividad, γ , de la transición de fase de las cerámicas puede caracterizarse mediante la ley de Curie-Weiss modificada [101] que se muestra en la ecuación 3.2.1,

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (3.2.1)$$

donde ε_m es el valor máximo de permitividad relativa en la T_m y C es la constante de Curie. Cuando el valor de la difusividad es 1, el material con una transición de fase de este tipo pertenece a un ferroeléctrico normal, en cambio si $\gamma = 2$, corresponde a una transición de fase difusa “completa”.

La Figura 3.2.12 c. muestra la representación de $\ln (1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ vs $\ln (T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT con distinto contenido de bario. En todos los casos los resultados se ajustan a una relación lineal. Los valores de γ fueron determinados a partir de la pendiente de la recta extraída de los datos experimentales mediante la ley de Curie-Weiss modificada.

Para las cerámicas de BNT-BT 0,05 y BNT-BT 0,07, el valor de difusividad es 2 lo que indica que esta transición de fase es completamente difusa para estas composiciones. En el caso de las cerámicas de BNT-BT 0,06 el valor de γ es ligeramente menor, lo que sugiere un comportamiento menos difuso de la transición de fase.

Las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas de BNT-BT 0,06 en función de la frecuencia, se presentan en la Figura 3.2.13 a. y b.

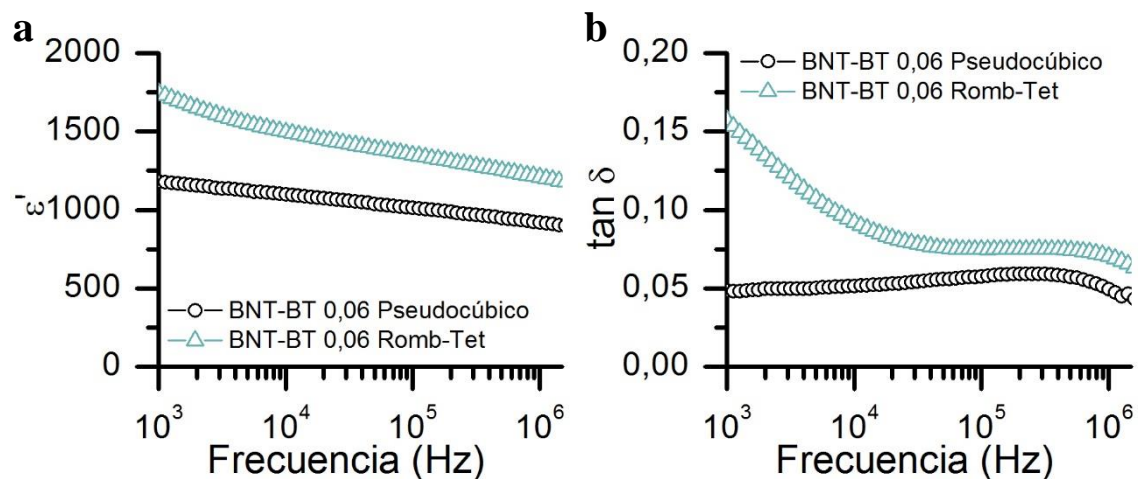


Figura 3.2.13 a. Dependencia de la permitividad relativa (ε') con la frecuencia para la cerámicas basadas en BNT-BT 0,06. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT 0,06.

Tal y como se puede observar en la Figura 3.2.13 a., la cerámica de BNT-BT 0,06, que presenta coexistencia de fases romboédrica y tetragonal, muestra un incremento de la permitividad relativa en el intervalo de frecuencias estudiadas en comparación con la cerámica de BNT-BT 0,06 Pseudocúbico. En cambio, la cerámica de BNT-BT 0,06 Pseudocúbica presenta una estabilidad mayor en la variación de la permitividad relativa en función de la frecuencia.

En el estudio de la evolución de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia, Figura 3.2.13 b., el BNT-BT 0,06 Romboédrico-Tetragonal presenta valores de pérdidas dieléctricas elevados a bajas frecuencias que van disminuyendo a medida que aumenta la frecuencia hasta alcanzar valores similares a los que presenta la cerámica de BNT-BT 0,06 Pseudocúbico, que mantiene unos valores de pérdidas dieléctricas bajos a medida que aumenta la frecuencia.

3.2.4 Propiedades piroeléctricas

Tal y como se ha mencionado en el apartado anterior, las cerámicas de BNT-BT presentan una anomalía dieléctrica a temperaturas inferiores al máximo de permitividad y que se relaciona con la temperatura de despolarización (T_d). La temperatura de despolarización no está definida de manera inequívoca y universal. La normativa europea sobre propiedades piezoeléctricas define la despolarización como la reducción de la polarización remanente debido a la temperatura y otras variables [102]. También se puede definir la temperatura de despolarización como la temperatura a la que se observa una caída aguda de la polarización remanente. En este caso, la T_d no implica necesariamente un pérdida total del estado de polarización de los materiales, ya que puede originarse por varias razones, como por ejemplo, una transformación de fase de ferroeléctrico inducido por campo a una fase relaxora, o de una fase polar a otra fase con diferente simetría. Ninguno de estos casos provoca una desaparición completa de la polarización de los materiales en la T_d [103].

En el caso del BNT-BT, la interpretación de la T_d mediante la representación de la permitividad relativa en función de la frecuencia puede variar, ya que aparece como un hombro ancho, dependiendo de qué

característica se escoja como T_d , como por ejemplo el máximo del hombro o la meseta. En la literatura se pueden encontrar diversos métodos para determinar la temperatura de despolarización [103].

Un método para determinar directamente la T_d es mediante la medida de la corriente de despolarización inducida térmicamente descrita por Bucci y Fieschi [104]. Esta medida nos permite conocer de manera más exacta a qué temperatura se da y de qué manera ocurre. En la representación de la corriente de despolarización o piroeléctrica en función de la temperatura, aparece un máximo a la temperatura donde los dipolos se reorientan, y por tanto, se puede investigar la despolarización de las muestras previamente polarizadas.

La Figura 3.2.14 a. muestra la corriente piroeléctrica (I) en función de la temperatura, entre 25 °C y 175 °C, para las cerámicas de BNT-BT x. En todos los casos se observa un máximo, que aumenta de manera notable en el caso de la cerámica de BNT-BT 0,05 y BNT-BT 0,06 Romb-Tet.

Si observamos la evolución de la polarización (P) en función de la temperatura, Figura 3.2.14 b., en las cerámicas de BNT-BT estudiadas, la caída de la polarización se da a una temperatura dependiendo de la composición. Estos resultados se corresponden con los obtenidos en las medidas dieléctricas, no obstante, cabe destacar que la temperatura de despolarización obtenida mediante medidas dieléctricas son significativamente más elevados que los valores obtenidos de las medidas piroeléctricas indicando diferentes mecanismos físicos de las anomalías observadas. En el caso de las medidas piroeléctricas, la reorientación de los vectores de polarización es el mecanismo responsable y, probablemente, tiene lugar a temperaturas más bajas que la transición de fase o el cambio de escala de longitud de los dominios que causan las anomalías dieléctricas [103].

Normalmente, en cerámicas basadas en BNT, la temperatura de la transición obtenida mediante medidas de permitividad relativa en función de la temperatura se supone que es idéntica a la temperatura de despolarización [29], [105], de la misma manera que la corriente de despolarización inducida térmicamente y los datos obtenidos de la

dependencia de la temperatura con el coeficiente piezoeléctrico d_{33} se corresponden con los datos de permitividad en cerámicas basadas en PZT [106], [107] y BaTiO_3 [108]. Sin embargo, la correlación física entre el incremento de permitividad y la despolarización real de los materiales relaxores no está todavía clara, y la comparación de diferentes métodos llevada a cabo por Anton y colaboradores, muestra un desplazamiento sistemático entre la temperatura de la transición determinada a partir de las medidas de permitividad en función de la temperatura y la temperatura de despolarización obtenida por medidas piroeléctricas o piezoeléctricas [103]. A diferencia de las medidas de permitividad, el método de la corriente de despolarización inducida térmicamente es capaz de detectar la despolarización directamente al medir la corriente resultante [107]–[110].

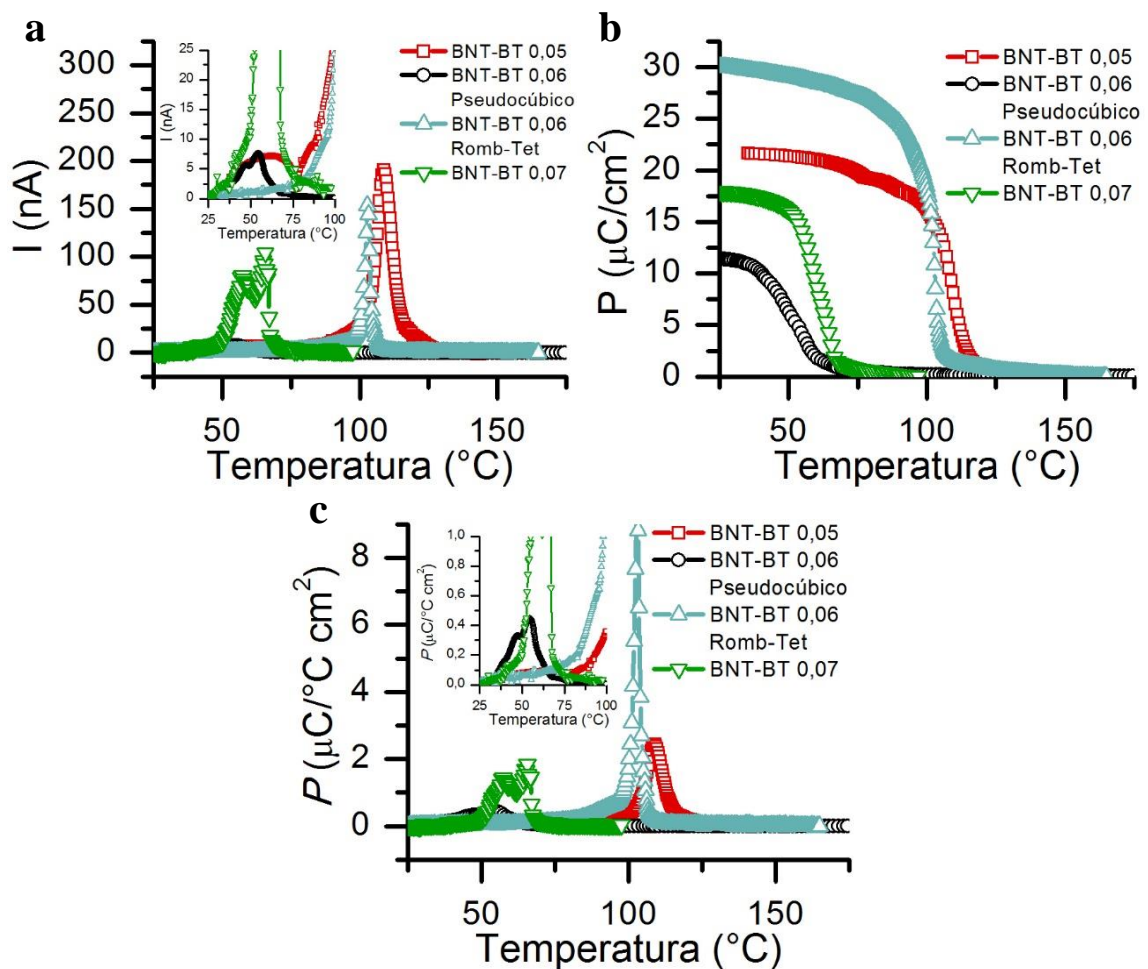


Figura 3.2.14 a. Densidad de corriente piroeléctrica, I , en función de la temperatura b. Evolución de la polarización, P , con la temperatura c. Dependencia del coeficiente piroeléctrico, P , con la temperatura, para las cerámicas de BNT-BT x .

De acuerdo con el método Byer-Roundy [111], la variación de la corriente viene dada por la ecuación 3.2.2.

$$I_p = A \cdot P \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.2.2)$$

donde I_p es la corriente piroeléctrica, P es el coeficiente piroeléctrico, A es el área del electrodo y dT/dt es el diferencial de la temperatura con el tiempo. Así, se calculó el coeficiente piroeléctrico (P) de las cerámicas en función de la temperatura y en la Figura 3.2.14 c. se representa su dependencia con la temperatura para las diferentes cerámicas de BNT-BT. El coeficiente piroeléctrico se define como el movimiento de la polarización espontánea inducido por un cambio de temperatura [112]. Por lo tanto, el máximo del coeficiente piroeléctrico puede ser considerado como el punto donde la cerámica pierde la polarización con el incremento de temperatura. Finalmente, de los resultados obtenidos, se puede concluir que la temperatura del valor máximo del coeficiente piroeléctrico corresponde a la temperatura de despolarización (T_d).

3.2.5 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 3.2.15 muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT x obtenidos a temperatura ambiente y a 1 Hz. En todos los casos, se obtuvieron los típicos ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

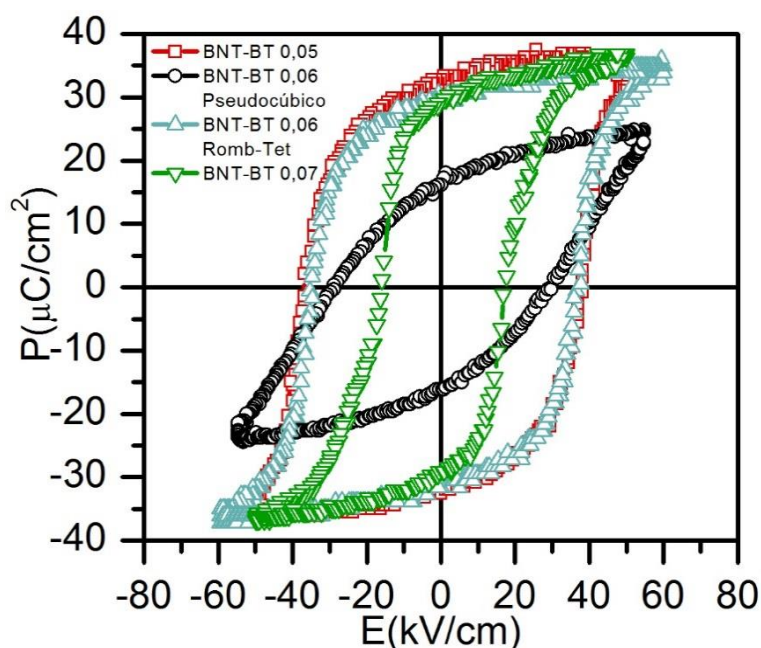


Figura 3.2.15 Ciclos de histéresis de las cerámicas BNT-BT x.

Tal y como se puede observar, la adición de BaTiO_3 provoca una disminución del campo coercitivo, E_c . En cuanto al valor de la polarización remanente, P_r , se aprecia una notable disminución en el caso de la cerámica de BNT-BT 0,06 Pseudocúbico mientras que para las demás composiciones se mantiene prácticamente constante.

La Tabla 3.2.2 muestra la evolución de las propiedades ferroeléctricas, P_r y E_c y de las propiedades piezoeléctricas, mediante el coeficiente piezoeléctrico d_{33} , en función del contenido de BaTiO_3 .

Tabla 3.2.2 Variación de la polarización remanente, P_r , del campo coercitivo, E_c y del coeficiente piezoeléctrico d_{33} , para las muestras de BNT-BT x.

	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pC/N)
BNT-BT 0,05	33	37	123
BNT-BT 0,06 Pseudocúbico	17	30	90
BNT-BT 0,06 Romb-Tet	30	35	125
BNT-BT 0,07	30	16	180

Así, el campo coercitivo disminuye de manera notable de 37 kV/cm para la cerámica de BNT-BT $x = 0,05$ a 16 kV/cm para $x = 0,07$. Una disminución del campo coercitivo podría explicarse como la coexistencia de fases en sistemas en la transición de fase morfotrópica donde el fenómeno de rotación de la polarización se maximiza, lo que facilita el intercambio de la polarización. No obstante, este efecto no permite explicar el valor del campo coercitivo observado en las cerámicas de BNT-BT 0,06 Romb-Tet. Cabe destacar que la polarización remanente obtenida para las diferentes cerámicas mediante medidas piroeléctricas es menor que la obtenida en los ciclos de histéresis. Este hecho se produce por efecto de envejecimiento del material; es decir, generalmente, los materiales ferroeléctricos no son capaces de retener la polarización remanente total debido a la liberación del estrés y otros efectos microscópicos. Este efecto parece ser dependiente del contenido de BaTiO_3 puesto que se obtienen valores de polarización diferentes a temperatura ambiente.

En sistemas con composiciones en la transición de fase morfotrópica, el aplanamiento del perfil de energía libre favorece el mecanismo de rotación de la polarización, dando lugar así a una mejora de las propiedades en esta región [113]–[115]. Se considera que este tipo de coexistencia de fases permite una rotación casi continua del vector de la polarización al aplicar un campo eléctrico externo, produciendo una mejora de la respuesta piezoeléctrica.

La Tabla 3.2.2 muestra una mejora de la propiedad piezoeléctrica en las cerámicas de BNT-BT con composiciones alrededor de la MPB a medida que aumenta el contenido de bario. El coeficiente piezoeléctrico estático longitudinal d_{33} aumenta de 123 pC/N para la cerámica de BNT-BT $x = 0,05$ a 180 pC/N para $x = 0,07$. El efecto combinado de la movilidad de las paredes de dominio junto con la rotación de la polarización podría ser la razón de esta mejora. En el caso de las cerámicas de BNT-BT 0,06, se observa un aumento del valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} en el caso de la cerámica que presenta coexistencia de fases romboédrica y tetragonal. Los valores de d_{33} para todas las cerámicas se obtienen después de polarizar la muestra en un baño de silicona a 25 °C aplicando un campo eléctrico de 40 kV/cm durante 30 minutos. No obstante, cabe destacar que el valor del coeficiente piezoeléctrico de las cerámicas obtenido después de medir los

ciclos de histéresis a 1 Hz resulta ser el mismo que el obtenido bajo las condiciones de polarización; es decir, el campo eléctrico producido durante el ciclo de histéresis es suficiente para un tiempo tan corto. En el sistema BNT-BT, el aplanamiento de la energía libre en la MPB parece favorecer la rotación de la polarización de tal manera que no es necesario llevar a cabo una polarización de la muestra intensiva.

Finalmente, cabe mencionar que el d_{33} que presenta la cerámica de BNT-BT 0,07 (180 pC/N) es uno de los valores más elevados obtenidos para cerámicas basadas en BNT-BT sin dopar sintetizado mediante reacción en estado sólido.

3.2.6 Respuesta no lineal

El modelo de Rayleigh se utiliza para describir la no linealidad piezoeléctrica asumiendo como mecanismo subyacente el movimiento de las paredes de dominio [116], [117]. Este modelo supone que la respuesta del material es debida a la interacción de las paredes de dominio con los defectos del material. Los defectos actúan como centros de anclaje distribuidos al azar impidiendo el movimiento de las paredes de dominio. El análisis de la respuesta dieléctrica del BNT-BT en términos de la ley de Rayleigh nos permite describir cuantitativamente la contribución del movimiento irreversible de las paredes de dominio en las propiedades macroscópicas del material.

La respuesta no lineal se puede definir como la variación lineal o no lineal de las propiedades piezoeléctricas, dieléctricas o electromecánicas cuando se aplica un campo eléctrico elevado, menor que el campo coercitivo, a una cerámica piezoeléctrica. Este comportamiento no lineal está bien representado por el modelo Rayleigh, en el que se describe la parte real e imaginaria de la permitividad según las ecuaciones 3.2.3 y 3.2.4 [117], [118].

$$\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon_0} = \alpha E_0 \quad (3.2.3)$$

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\epsilon_0} = \frac{4}{3\pi} \alpha E_0 \quad (3.2.4)$$

donde E_0 es la amplitud del campo aplicado, α el coeficiente Rayleigh, $\Delta\epsilon'$ y $\Delta\epsilon''$ es el incremento de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica.

En la Figura 3.2.16 a. se muestra el incremento de la parte real, $\Delta\epsilon'$, de la permitividad relativa a medida que aumenta la amplitud del campo aplicado a temperatura ambiente de las cerámicas de BNT-BT x. Por lo tanto, esta dependencia observada satisface un comportamiento de tipo Rayleigh [117], [118].

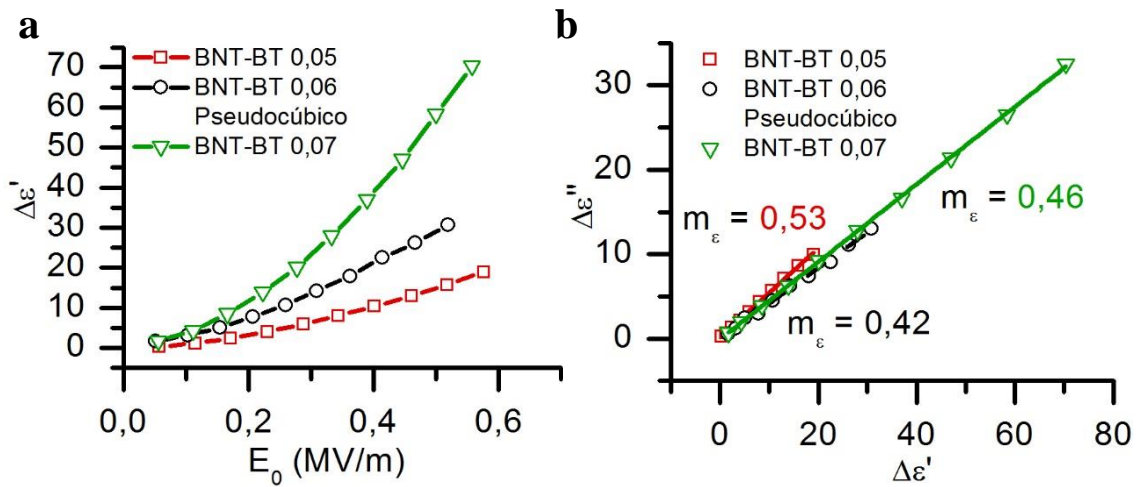


Figura 3.2.16 a. Variación de la parte real de la permitividad, $\Delta\epsilon'$, en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 para las cerámicas de BNT-BT x. **b.** Representación de la parte imaginaria, $\Delta\epsilon''$, en función de la parte real, $\Delta\epsilon'$, a medida que aumenta el campo aplicado (las líneas representan el ajuste lineal y m_ϵ es la pendiente de la recta).

Se determinó el valor del coeficiente Rayleigh, α , que en el caso del BNT-BT 0,06 Pseudocúbico es de $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ m V}^{-1}$. En todos los casos, el valor del coeficiente Rayleigh es notablemente menor comparado con el obtenido para un PZT blando publicado en la bibliografía ($\alpha = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m V}^{-1}$, para el Pz27 de Ferroperm A/S [119]) indicando una menor tasa de incremento de la permitividad.

Por lo tanto, los valores de α y el incremento de la parte real de la permitividad relativa indican que el sistema BNT-BT presenta una alta estabilidad en la respuesta dieléctrica, característica que no es común en materiales piezoeléctricos libres de plomo.

Como resultado de las ecuaciones 3.2.3 y 3.2.4, según el modelo de Rayleigh, la relación $m_\epsilon = \Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ es una constante de valor 0,42 que no depende del material. En la Figura 3.2.16 b., se muestra esa relación para algunas de las composiciones de BNT-BT x. En todos los casos se obtuvo una relación lineal, tal y como el modelo de Rayleigh predice. Los valores de m_ϵ obtenidos para estas cerámicas son 0,53, 0,42 y 0,46 para $x = 0,05$, 0,06 y 0,07, respectivamente. En el caso del BNT-BT 0,06 Pseudocúbico, el valor de m_ϵ es el esperado y en aquellos materiales en los cuales se verifica el modelo de Rayleigh, la respuesta no lineal está dominada por el movimiento irreversible de las paredes de dominio en un medio que contienen defectos distribuidos al azar. En cambio, en las cerámicas de BNT-BT 0,05 y 0,07 los valores de m_ϵ son más elevados que los predichos por el modelo de Rayleigh. En la bibliografía se han reportado valores de m_ϵ superiores a 0,42 para diferentes cerámicas piezoeléctricas como PLZT ($m_\epsilon = 0,51$) [120] y PMN-35PT ($m_\epsilon = 0,70$) [121]. Estos resultados indican que el incremento de las pérdidas dieléctricas es mayor que el esperado según el modelo; es decir, existen procesos disipativos que el modelo de Rayleigh no tiene en cuenta. Esto podría explicarse por fenómenos de campo inducido tales como procesos conductivos, que no están relacionados con el movimiento de las paredes de dominio.

3.3 Resumen

El efecto de la diferente concentración de BaTiO_3 en cerámicas de BNT-BT así como la determinación de la composición en la que se establece la presencia de la transición de fase morfotrópica (MPB) ha sido objeto de estudio en este capítulo. La concentración de BaTiO_3 en composiciones alrededor de la MPB juega un papel muy importante en la estructura y, por lo tanto, en las propiedades funcionales de los materiales preparados.

Para $x = 0,05$, el análisis estructural indica la obtención de una fase mayoritariamente romboédrica mientras que en el caso de $x = 0,07$, el ajuste muestra la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal. No obstante, cuando $x = 0,06$, se obtienen dos estructuras diferentes. Por un lado, una fase pseudocúbica y, por otro lado, la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal. Así, estos resultados demuestran que la MPB en las cerámicas de BNT-BT preparadas se sitúa en la composición de $x = 0,06$. Estos hechos se pudieron corroborar mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman.

La concentración de BaTiO_3 modifica ligeramente la microestructura de la cerámica obtenida. Así, se obtienen cerámicas con granos con forma cuboidal excepto en la cerámica de BNT-BT 0,06 Romb-Tet donde los granos presentan formas poliédricas y en todos los casos una distribución poco homogénea del tamaño de grano. Asimismo, la adición de titanato de bario disminuye el tamaño de grano del BNT-BT. No obstante, en la cerámica de BNT-BT 0,06 Romb-Tet se observa un aumento considerable del tamaño de grano. El análisis de la superficie de las cerámicas mediante EDS que las cerámicas de BNT-BT están formadas por una matriz de $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ en la que se encuentran granos de BaTiO_3 .

El análisis del comportamiento dieléctrico de las cerámicas preparadas denota una influencia de la concentración de bario. Así, el contenido de bario modifica las temperaturas a las que se producen las dos anomalías dieléctricas presentes en el BNT-BT. Los valores de las pérdidas dieléctricas se mantienen bajos hasta temperaturas cercanas a la temperatura del máximo de permitividad. El origen del carácter difuso de la transición de fase puede derivar del hecho de la ocupación en la posición A

de la perovskita de diferentes cationes dando lugar a fluctuaciones de composición locales.

Mediante el valor máximo del coeficiente piroeléctrico obtenido a partir de las medidas de piroelectricidad de las diferentes cerámicas se ha conseguido determinar directamente la temperatura de despolarización asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica.

El aumento de la concentración de BaTiO_3 disminuye de manera notable el campo coercitivo de las cerámicas a temperatura ambiente posiblemente debido al aumento de la movilidad de las paredes de dominio. En cambio, la polarización remanente se mantiene prácticamente constante a excepción del BNT-BT 0,06 Pseudocúbico que presenta una notable disminución.

Las propiedades piezoeléctricas mejoran a medida que aumenta el contenido de bario en las cerámicas de BNT-BT. El coeficiente piezoeléctrico obtenido para el BNT-BT 0,07 es uno de los valores más elevados en cerámicas de BNT-BT sin dopar preparadas mediante reacción en estado sólido.

Finalmente, el coeficiente Rayleigh y el incremento de la parte real de la permitividad relativa frente al campo eléctrico aplicado indican que el sistema BNT-BT presenta una elevada estabilidad en la respuesta dieléctrica, característica que no es común en materiales piezoeléctricos libres de plomo.

Capítulo 4

Dopaje en la posición A

4.1 Introducción

Existen diferentes estrategias de mejora de las propiedades funcionales de las cerámicas ferroeléctricas y piezoeléctricas para conseguir materiales con mejores prestaciones. Una de las estrategias es mediante la adición de dopantes en la estructura del material. Es sabido que un dopaje dador, es decir, la sustitución en la posición A de la perovskita por cationes con mayor número de oxidación modifica significativamente el comportamiento eléctrico del material mediante la creación de vacantes. Así, la generación de vacantes catiónicas facilita el movimiento de las paredes de dominio. Este hecho, en el caso de las cerámicas basadas en el PZT, induce un incremento de la permitividad eléctrica (ϵ'), de la polarización remanente (P_r) y de la constante electromecánica planar (k_p), entre otras, además de la modificación de las temperaturas de las transiciones de fase [48], [122]–[124].

En este sentido, numerosos grupos de investigación han logrado mejorar las propiedades de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo con la introducción de diferentes cationes en forma de dopante de tipo dador, como por ejemplo diferentes lantánidos, ya sea en el BaTiO_3 [125], $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [126] o $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ [127], [128]. En el caso de los materiales basados en el BNT-BT, se han preparado cerámicas dopadas en la posición A con cationes como Y^{3+} [129] o diferentes lantánidos como Nd^{3+} [50], Sm^{3+} [130], Eu^{3+} [131] o La^{3+} [49], [132]–[134], los cuales mejoran las

propiedades funcionales del BNT-BT sin dopar, aunque todavía existen algunos aspectos que generan cierta controversia en la comunidad científica.

Por lo tanto, en este capítulo, se detallan los resultados obtenidos en la caracterización, estructural, microestructural, dieléctrica, piroeléctrica, ferroeléctrica, piezoeléctrica y la respuesta no lineal de los materiales basados en el BNT-BT, dopado en la posición A de la perovskita con diferentes elementos lantánidos. Se analizan, tanto el efecto de la concentración como el del tamaño de lantánido introducido, valorando que factor presenta mayor influencia, tanto en la microestructura como en las propiedades funcionales de los materiales preparados.

4.2 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantano

4.2.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

En primer lugar, se prepararon cerámicas dopadas con lantano con fórmula $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,06(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_{2y/3})\text{TiO}_3$ donde $y = 0$ (BNT-BT); 0,15 (BNT-BT La 0,15). La introducción del elemento dopante tiene lugar en la posición 12 coordinada de la perovskita en sustitución del bario, creando así vacantes catiónicas para mantener la electroneutralidad del compuesto. Además, se preparó una composición de BNT-BT con un porcentaje en peso de óxido de lantano con fórmula $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,06\text{BaTiO}_3 + z \% \text{La}_2\text{O}_3$ donde $z = 0,6 \%$ (BNT-BT 0,6 % La_2O_3). Se escogió esta composición dado que en la bibliografía se han obtenido las mejores propiedades eléctricas para este porcentaje en peso de La_2O_3 [49].

Los diagramas de difracción de rayos X sobre polvo cristalino de las cerámicas, Figura 4.2.1 a., muestran la formación de una única fase tipo perovskita en todos los casos.

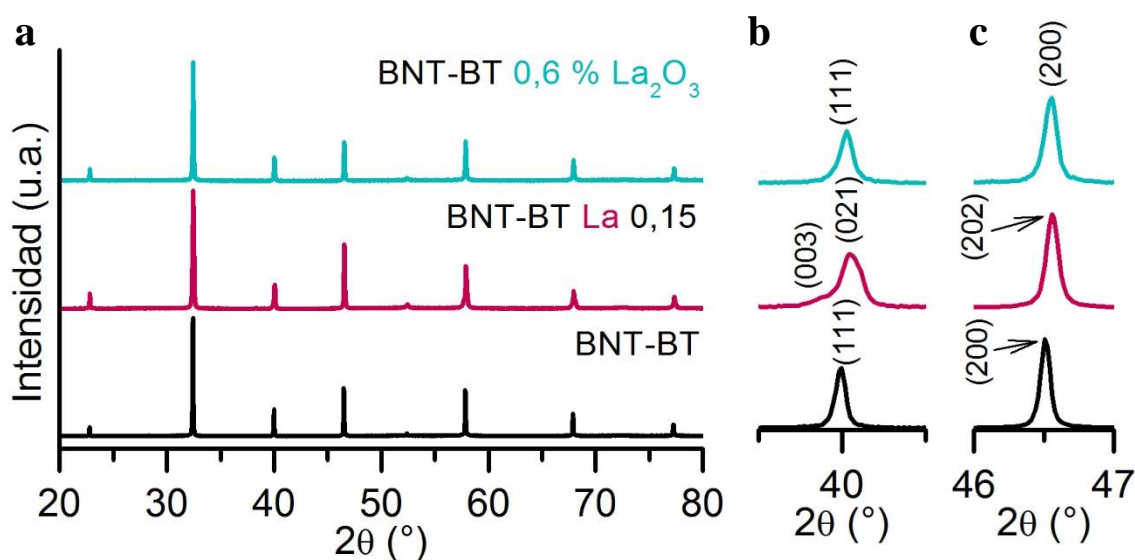


Figura 4.2.1 a. Diagramas de DRX de las cerámicas BNT-BT puro y dopadas con La. **b.** Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **c.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Un examen en detalle del máximo de difracción en el intervalo 2θ entre $39,5-40,5^\circ$, muestra una ligera asimetría en la forma del máximo en el caso de la cerámica dopada con lantano mientras que el máximo de difracción en el intervalo $46-47^\circ$ mantiene la simetría en todos los casos, Figura 4.2.1 b. y c. Estos hechos, ponen de manifiesto la formación de una estructura pseudocúbica ($Pm\bar{3}m$) en el caso del BNT-BT y del BNT-BT 0,6 % La_2O_3 . En cambio, en el caso de la cerámica BNT-BT La 0,15, la estructura se asocia con una simetría romboédrica ($R3c$).

Se analizaron los diagramas de difracción de rayos X mediante un ajuste Rietveld, considerando las estructuras y los grupos espaciales comentados anteriormente, con el objetivo de determinar los parámetros de celda y observar su evolución al introducir el lantano en la estructura utilizando *FullProf* [77]. En la Tabla 4.2.1 se muestran los valores de los parámetros de celda, el sistema cristalino y los resultados de los ajustes realizados para los compuestos estudiados.

Tabla 4.2.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste mediante el método Rietveld de las cerámicas de BNT-BT sin dopar y dopadas con lantano.

	Sistema cristalino	Parámetros de celda		V (\AA^3)	R _p (%)	χ^2
		a (\AA)	c (\AA)			
BNT-BT	Pseudocúbico	3,9021(8)	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
La 0,15	Romboédrico	5,5090(8)	13,5270(0)	355,54(2)	18,60	3,33
0,6 % La_2O_3	Pseudocúbico	3,9006(3)	3,9006(3)	59,34(8)	12,10	1,79

Al analizar los resultados obtenidos se puede apreciar la disminución del parámetro de celda y el volumen al introducir el lantano en la estructura respecto la cerámica de BNT-BT sin dopar al comparar con la cerámica dopada con lantano que presenta el mismo sistema cristalino.

Un análisis más detallado de los diagramas de difracción de las cerámicas dopadas con lantano muestra un desplazamiento de los máximos de difracción a mayores ángulos con respecto al BNT-BT sin dopar. Este hecho, junto con la obtención de una única fase y la variación de los

parámetros de celda, puede deberse a la introducción del lantano dentro de la estructura del BNT-BT en sustitución del bario. El radio iónico del La^{3+} (1,03 Å) es muy parecido al radio iónico del Bi^{3+} (1,03 Å) y del Na^+ (1,02 Å) pero mucho más pequeño que el del Ba^{2+} (1,35 Å) [76]. Por lo tanto, el desplazamiento observado de los máximos de difracción es consistente con la incorporación de un catión de menor radio, disminuyendo ligeramente el tamaño de celda.

Espectroscopia Raman

En la Figura 4.2.2 se presentan los espectros Raman de las cerámicas basadas en el BNT-BT dopadas con lantano. Los espectros, de manera global, muestran un perfil compuesto por bandas anchas, que se puede atribuir al desorden en las posiciones A y a la superposición de los modos Raman debido a la anarmonicidad de la red. En todos los casos, se observan bandas centradas en $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (A), $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B), $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (C) y $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (D).

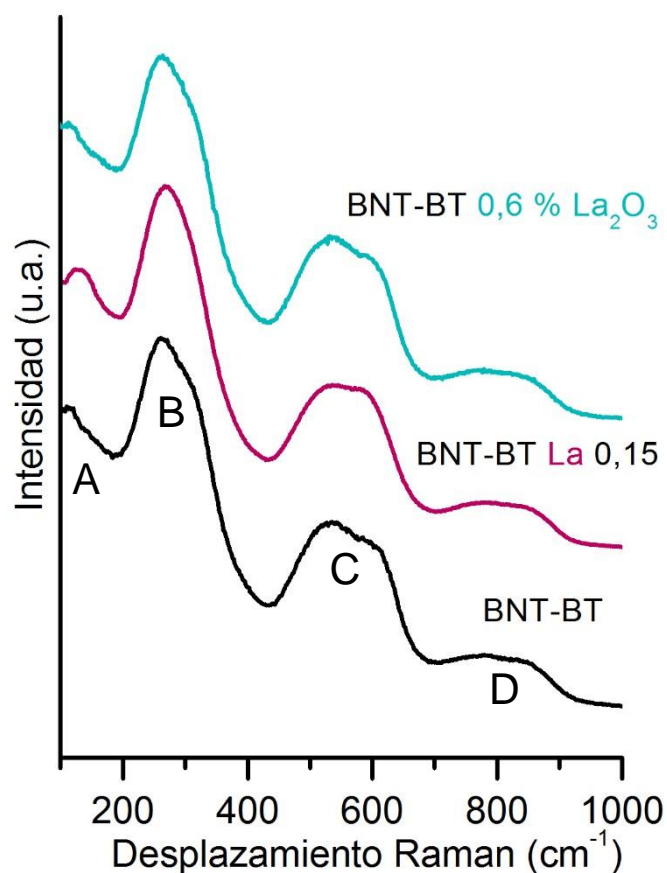


Figura 4.2.2 Espectros Raman de los materiales cerámicos BNT-BT sin dopar y dopados con La.

Para estudiar en detalle los espectros obtenidos, la deconvolución de los modos de las cerámicas de BNT-BT, BNT-BT La 0,15 y BNT-BT 0,6 % La_2O_3 se muestran en la Figura 4.2.3 a., b. y c., respectivamente.

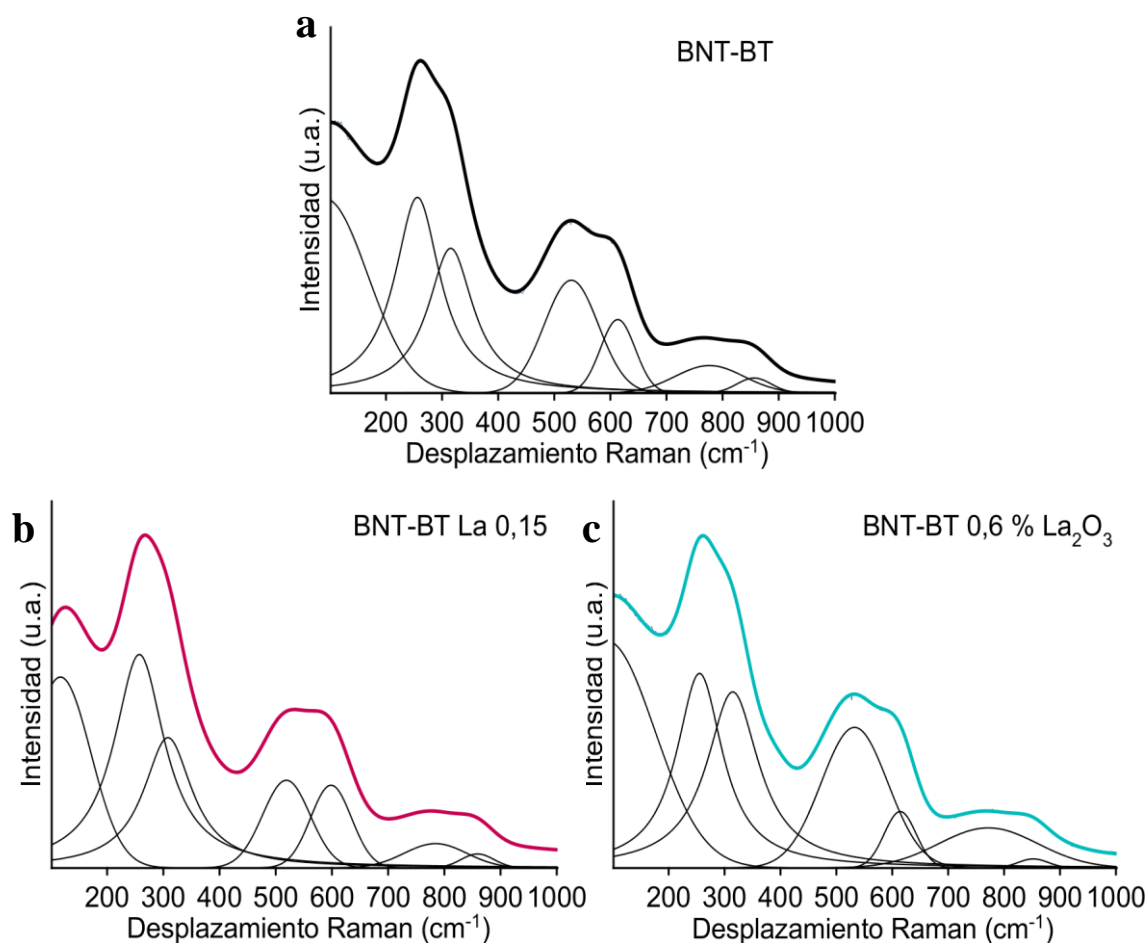


Figura 4.2.3 Espectros Raman de **a.** BNT-BT **b.** BNT-BT La 0,15 y **c.** BNT-BT 0,6 % La_2O_3 . La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

La banda que aparece entre $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, asociada al modo de vibración A_1 [88], se puede asignar a las vibraciones de Na-O [78]. Como se muestra en la Figura 4.2.3 b., la posición de la banda cambia ligeramente en el caso de la cerámica de BNT-BT dopada con lantano. Por lo tanto, la sustitución por lantano en la red del BNT-BT comporta la creación de distorsiones en la posición A de la perovskita que afecta a la posición de la banda.

Entre $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ podemos observar la banda asociada al modo de vibración A_1 dominado por las vibraciones Ti-O [79]. Esta banda puede presentar algunos cambios en la forma debido a la distorsión relacionada

con la inclinación de los octaedros TiO_6 , es sensible a la presencia de transiciones estructurales. Así, los resultados obtenidos por Raman para esta banda se corresponden con los resultados de difracción de rayos X para estas cerámicas ya que presentaban estructuras diferentes. El desdoblamiento de la banda en el caso de la cerámica de BNT-BT 0,6 % La_2O_3 es similar al obtenido en el BNT-BT sin dopar y ambos materiales presentan estructura pseudocúbica. En el caso del BNT-BT La 0,15, que presenta estructura romboédrica, el desdoblamiento no se hace tan evidente.

Tal y como se ha comentado en el capítulo anterior, las dos bandas situadas a frecuencias altas, aproximadamente entre $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, se atribuyen a la vibración de TiO_6 , conocidos como los modos de *breathing* y *stretching* de los oxígenos de los octaedros [90]. Por último, las bandas anchas y poco intensas que aparecen entre $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, probablemente pueden ser relacionadas con la superposición de los modos $A_1(\text{LO})$ y $E(\text{LO})$ [78], [85], [91]. Cabe destacar que en el caso de las cerámicas dopadas con lantano estas bandas no varían de manera significativa en comparación con las del BNT-BT sin dopar.

4.2.2 Análisis microestructural

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las cerámicas dopadas con lantano se presentan en la Figura 4.2.4 a-c. Para el caso de la cerámica de BNT-BT sin dopar se obtuvieron granos cuboidales con una distribución poco homogénea del tamaño de grano, Figura 4.2.4 a. En cambio, en las cerámicas dopadas con lantano, Figura 4.2.4 b-c., se aprecia una pequeña variación de la morfología, los granos pierden ligeramente la morfología cuboidal, apareciendo formas redondeadas. Además, se observa una mayor uniformidad de la distribución del tamaño de grano. En el caso del BNT-BT 0,6 % La_2O_3 , se aprecia también una notable disminución del tamaño de grano.

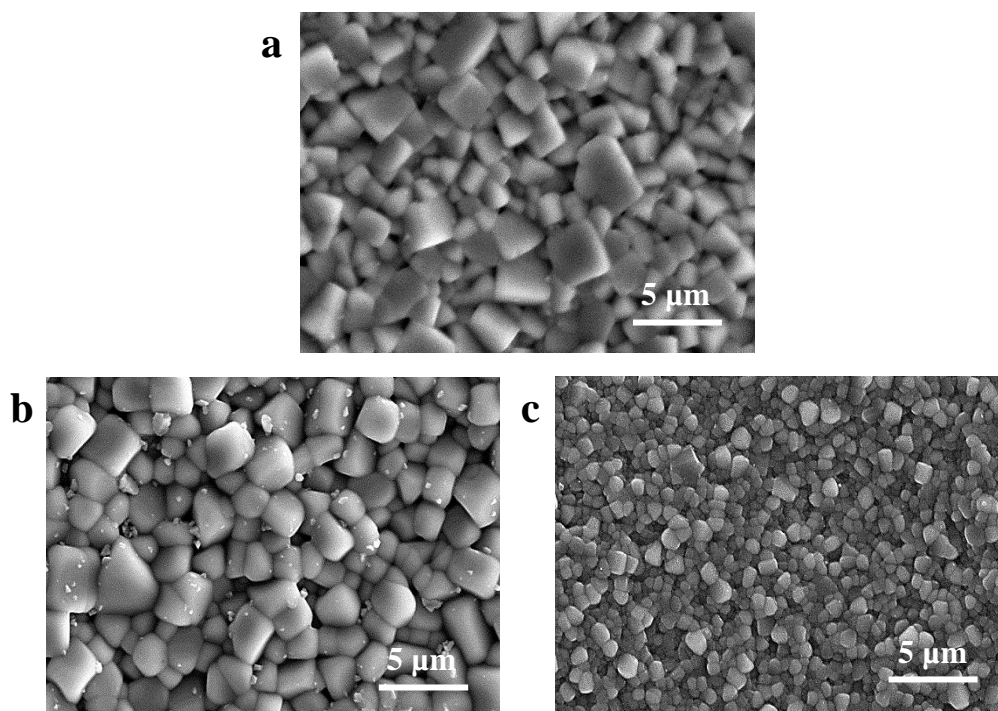


Figura 4.2.4 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT **a.** sin dopar, **b.** La 0,15 y **c.** 0,6 % La_2O_3 .

Se analizó mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 4.2.5. En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

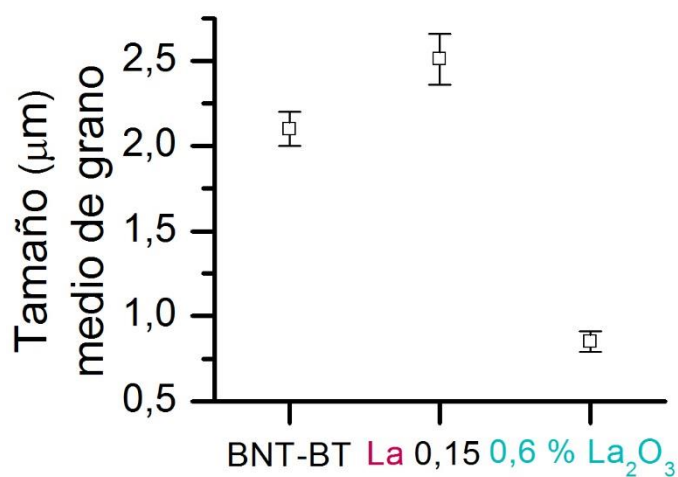


Figura 4.2.5 Evolución del tamaño de grano medio en función del contenido en lantano.

Así, se puede observar como el dopaje con lantano aumenta ligeramente el tamaño de grano. Por lo tanto, la incorporación de una pequeña cantidad de lantano promueve el crecimiento de grano. Mientras que, la adición de un porcentaje en peso de La_2O_3 , conlleva una disminución drástica del tamaño de grano.

Una posible explicación para el crecimiento de grano podría deberse a la incorporación del lantano en las posiciones A de la perovskita en sustitución del bario, creándose así vacantes para mantener la electroneutralidad del compuesto. Como es sabido, la presencia de vacantes en la posición A favorece el transporte de masa durante la sinterización, promoviendo el crecimiento de grano con el dopaje [135]. No obstante, un aumento de La_2O_3 inhibe el crecimiento de grano. Este hecho se puede atribuir a la concentración de exceso de iones La^{3+} cerca de los límites de grano, disminuyendo la movilidad de las fronteras de grano. La reducción de la movilidad debilita el transporte de masa y en consecuencia su crecimiento durante la sinterización [49], [131], [136], [137].

De la misma manera que en las cerámicas de BNT-BT mostradas en el capítulo anterior, las cerámicas dopadas con lantano presentan regiones con morfologías y composiciones diferentes. El análisis composicional se llevó a cabo mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS). A modo de ejemplo, en la Figura 4.2.6 a. y b. se muestran las micrografías SEM y BSE del BNT-BT La 0,15, respectivamente.

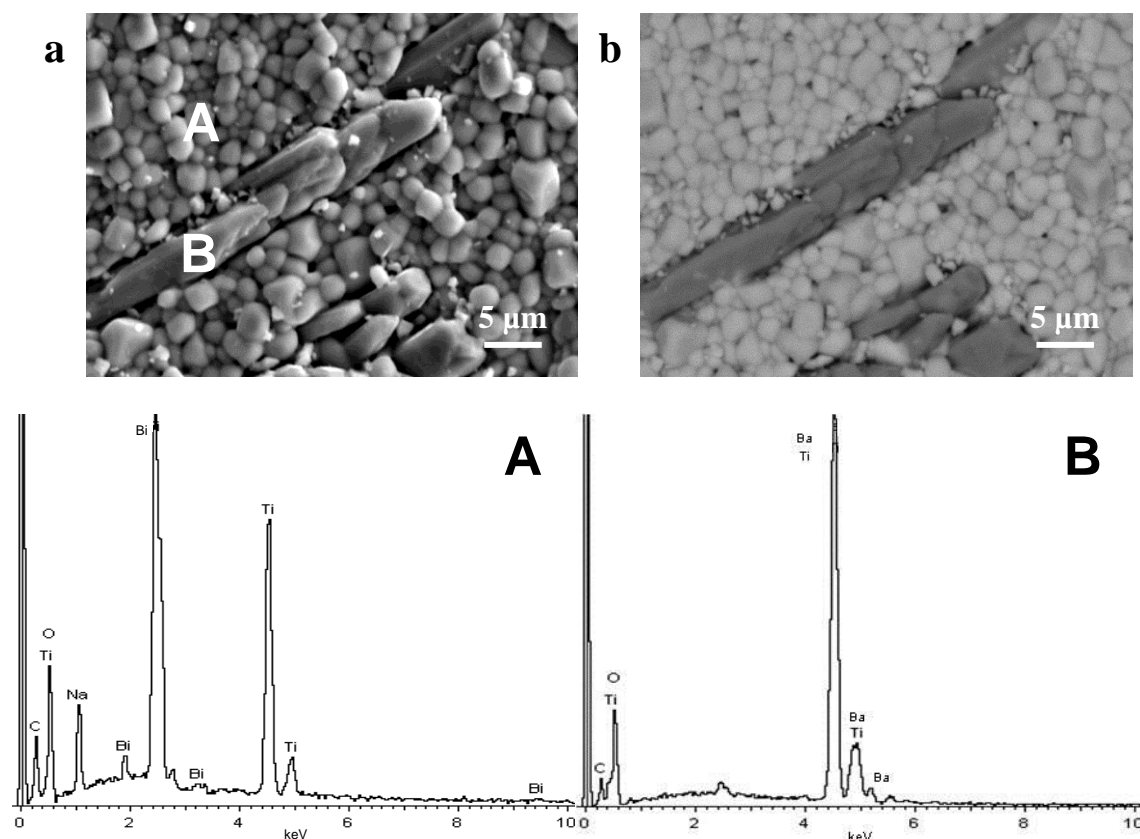


Figura 4.2.6 Micrografías de BNT-BT La 0,15 **a.** SEM **b.** BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **a.**

El análisis de los espectros EDS revela diferencias composicionales en función de las distintas zonas observadas en la Figura 4.2.6. Mientras que la región A observada en la micrografía de SEM, Figura 4.2.6 a., está formada por bismuto, sodio y titanio; la región marcada como B está constituida principalmente por bario y titanio.

4.2.3 Propiedades dieléctricas

En la Figura 4.2.7 a. y b. se representa la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas (1 kHz) en función de la temperatura para las cerámicas de BNT-BT y BNT-BT dopadas con La.

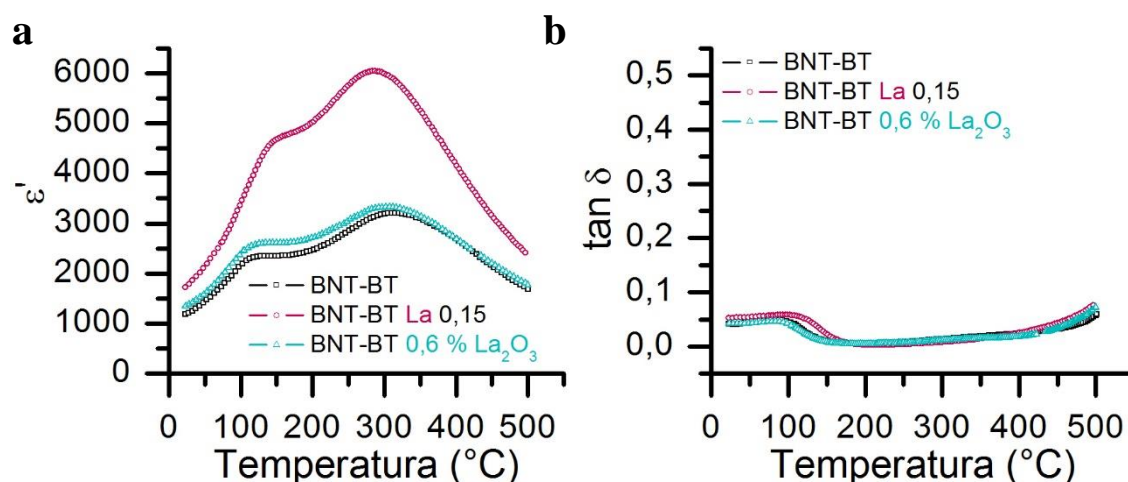


Figura 4.2.7 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura para la cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantano. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano.

Los resultados de la variación de la permitividad en función de la temperatura para las diferentes cerámicas dopadas con lantano muestran comportamientos similares, se aprecian claramente las típicas anomalías dieléctricas de las cerámicas de BNT-BT. La primera anomalía dieléctrica se asocia a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, se conoce como temperatura de despolarización (T_d) y se observa alrededor de 100-150 °C, y una segunda anomalía dieléctrica, asociada a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), aparece a mayor temperatura, donde la permitividad relativa alcanza su valor máximo.

En el estudio comparativo de la evolución de la permitividad relativa con la temperatura, Figura 4.2.7 a., en el caso de la cerámica dopada con lantano, podemos observar un aumento significativo del valor de la permitividad relativa a lo largo de todo el intervalo de temperaturas. El dopaje con lantano modifica las temperaturas a las que se producen las anomalías dieléctricas, de manera más notable en el caso de la cerámica BNT-BT La 0,15. La transición ferroeléctrica-antiferroeléctrica se desplaza a mayores temperaturas, ampliando así el intervalo de comportamiento ferroeléctrico del material.

Asimismo, en el estudio comparativo de la evolución de las pérdidas dieléctricas con la temperatura, Figura 4.2.7 b., el BNT-BT presenta unas pérdidas dieléctricas bajas y estos valores se mantienen prácticamente

iguales en las cerámicas dopadas. Se puede observar como los valores de la $\tan \delta$ disminuyen al aumentar la temperatura hasta temperaturas cercanas a la transición antiferroeléctrica-paraeléctrica.

Como se muestra en la Figura 4.2.7 a., la transición de fase en la T_m es relativamente ancha para todas las cerámicas, carácter típico de una transición de fase difusa. Este hecho podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres polares de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura. Al mismo tiempo, en el caso de las cerámicas de BNT-BT sin dopar y dopadas con lantano, podría ser debido a la generación de desorden composicional provocado por la ocupación aleatoria de los átomos de Ba^{2+} y La^{3+} , respectivamente, en la posición A de la perovskita de BNT-BT.

Así, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz), para todas las muestras, con la finalidad de apreciar con mayor detalle las características de las diferentes transiciones de fase presentes en las cerámicas basadas en el BNT-BT.

En la Figura 4.2.8 a. y b. se presenta el comportamiento de las cerámicas dopadas con lantano, donde se aprecia claramente como la permitividad relativa presenta una fuerte dependencia de la frecuencia alrededor y por debajo de la T_d , comportamiento típico de una transición de fase de tipo relaxor. Por otro lado, el máximo de permitividad es bastante ancho, tal y como se ha comentado anteriormente, e independiente de la frecuencia. Así, la transición de fase en el máximo de permitividad relativa del BNT-BT dopado, del mismo modo que en el BNT-BT, tiene un carácter típico de una transición de fase difusa.

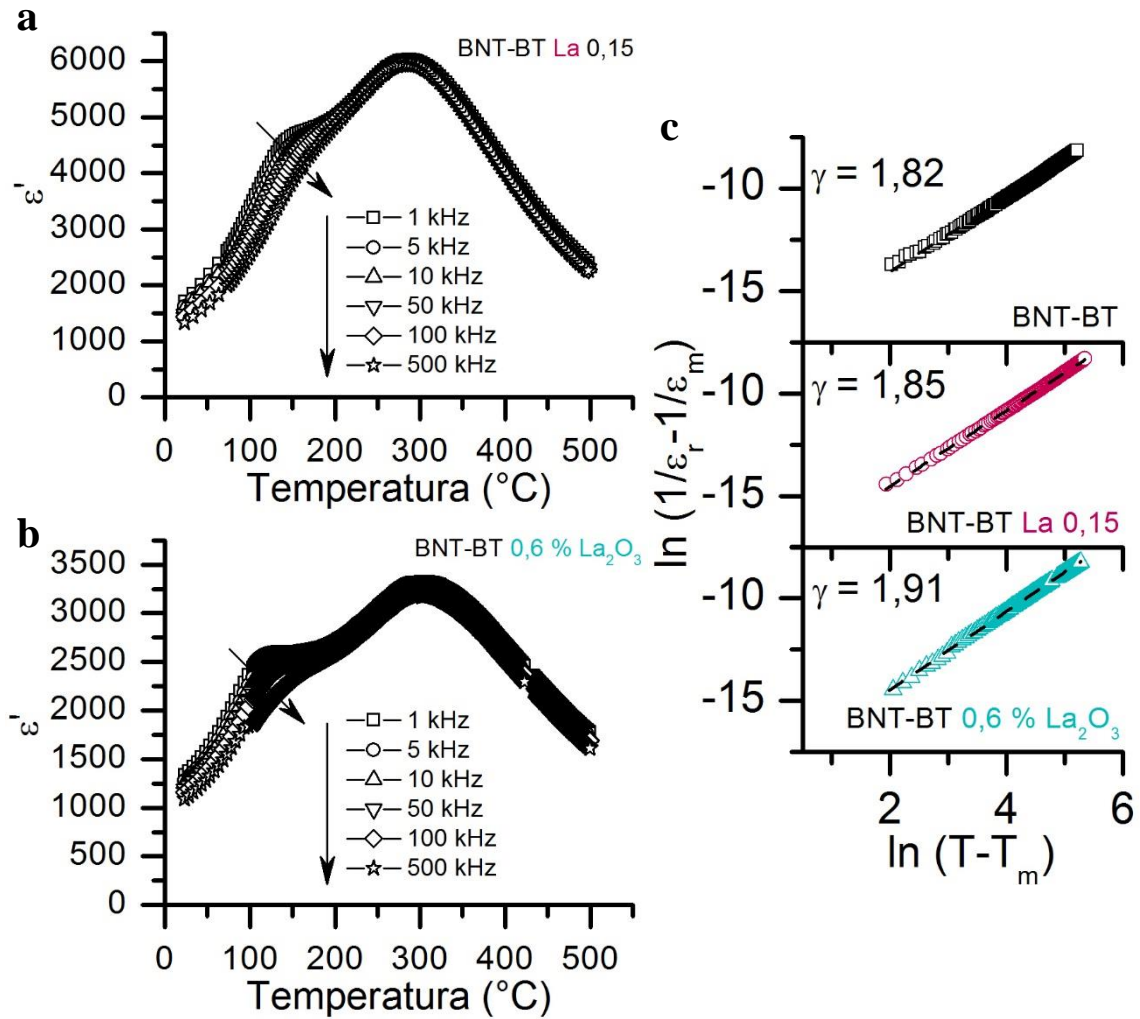


Figura 4.2.8 Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para **a.** BNT-BT La 0,15 **b.** BNT-BT 0,6 % La_2O_3 **c.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantano, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada.

La difusividad, γ , de la transición de fase de las cerámicas fue determinada mediante la ley de Curie-Weiss modificada [101] de acuerdo con la ecuación 3.2.1. Cuando el valor de la difusividad es 1, el material con una transición de fase de este tipo pertenece a un ferroeléctrico normal, en cambio si $\gamma = 2$, corresponde a una transición de fase difusa “completa”.

La Figura 4.2.8 c. muestra la representación de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano. Todas las muestras se ajustan a una relación lineal. Los valores de γ fueron determinados a partir de la pendiente de la recta extraída de los datos experimentales mediante la ley de Curie-Weiss modificada.

En todos los casos, el valor de difusividad se encuentra entre 1 y 2, lo que confirma que la transición de fase que se observa a mayor temperatura es difusa, resultados que concuerdan con los obtenidos en la Figura 4.2.7. Los valores cercanos a 2 sugieren la obtención de una transición de fase completamente difusa para todas las composiciones. En la cerámica sin dopar, el valor de γ es de 1,82. Al dopar con lantano el valor de difusividad aumenta ligeramente, $\gamma = 1,85$, y continúa aumentando hasta un valor de $\gamma = 1,91$, al añadir un porcentaje en peso de La_2O_3 . El aumento de los valores de γ indica el aumento de cierto desorden estructural provocado por la introducción de La^{3+} en la estructura perovskita del BNT-BT y la consiguiente generación de vacantes catiónicas.

Las propiedades dieléctricas, en función de la frecuencia, a temperatura ambiente para las cerámicas basadas en el BNT-BT dopadas con lantano se presentan en la Figura 4.2.9 a. y b.

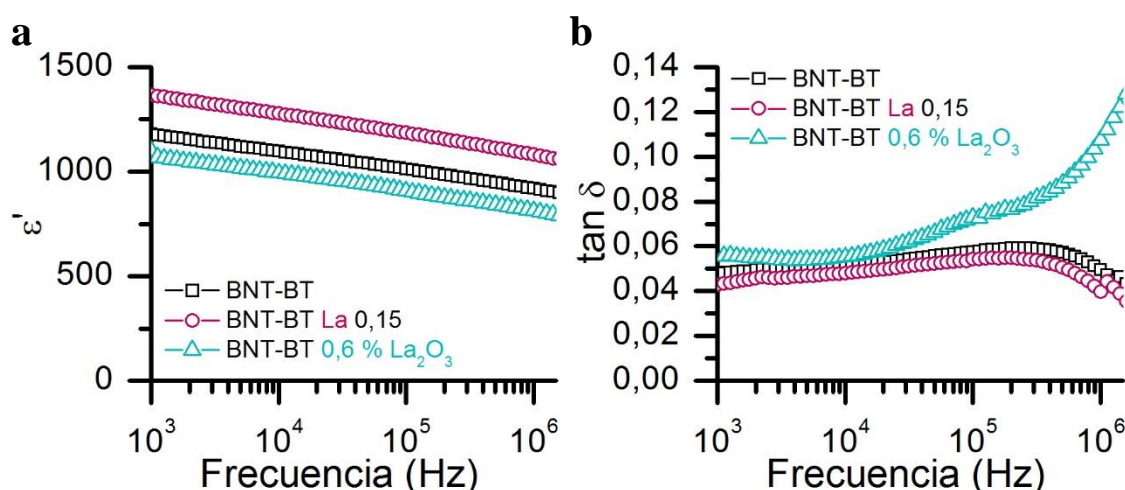


Figura 4.2.9 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la frecuencia para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantano. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano.

Los resultados de la variación de la permitividad en función de la frecuencia para las diferentes cerámicas muestran una ligera disminución en el valor de la permitividad al aumentar la frecuencia, Figura 4.2.9 a. La adición de una pequeña cantidad de lantano incrementa de manera significativa la permitividad relativa, en cambio, al añadir un porcentaje en peso de La_2O_3 , se observa una ligera disminución de la permitividad.

En cuanto a las pérdidas dieléctricas, Figura 4.2.9 b., el comportamiento de la cerámica dopada con lantano es similar al del BNT-BT y se aprecia una ligera disminución en el valor de las pérdidas dieléctricas. La cerámica con un 0,6 % en peso de La_2O_3 presenta valores superiores que aumentan de manera significativa a frecuencias mayores. El aumento de la permitividad al añadir un dopante de tipo dador, ha sido descrito en diferentes sistemas libres de plomo [126], [128] y otros sistemas [138].

4.2.4 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

Los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT dopados con lantano obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz se presentan en la Figura 4.2.10. En todos los casos, se obtuvieron los típicos ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

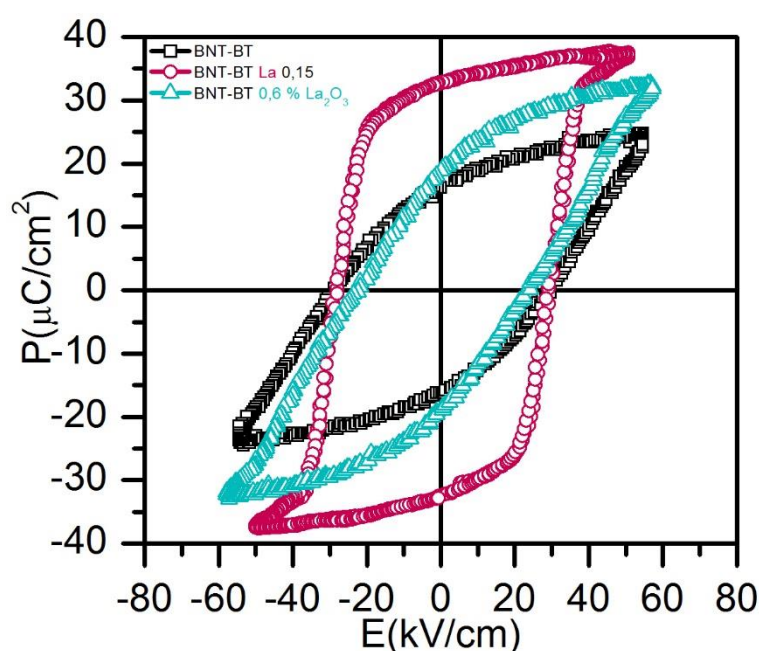


Figura 4.2.10 Ciclos de histéresis de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantano.

Tal y como se puede apreciar, el dopaje con lantano en la posición A de la perovskita en cerámicas provoca un aumento de la polarización remanente P_r , más notable en el caso de la cerámica de BNT-BT La 0,15 y una ligera disminución del campo coercitivo en la cerámica con % La_2O_3 .

Tabla 4.2.2 Variación de la polarización remanente, P_r , del campo coercitivo, E_c y del coeficiente piezoeléctrico d_{33} , para las muestras de BNT-BT dopadas.

	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pC/N)
BNT-BT	17	30	90
BNT-BT La 0,15	33	28	138
BNT-BT 0,6 % La_2O_3	20	21	105

La Tabla 4.2.2 muestra la evolución de las propiedades ferroeléctricas, P_r y E_c y de las propiedades piezoeléctricas, mediante el coeficiente piezoeléctrico d_{33} , en función del dopaje con lantano. Al introducir el lantano se observa un notable aumento de la P_r , mientras que el E_c permanece prácticamente constante. Si se añade un porcentaje en peso de La_2O_3 , la polarización remanente aumenta ligeramente en comparación a la del material sin dopar, y el campo coercitivo disminuye. Estos resultados tienen su justificación de acuerdo con el modelo de material ferroeléctrico blando, la generación de vacantes catiónicas generadas mediante el dopaje dador provoca que el movimiento de dominios y la inversión de la polarización se den con más facilidad, dando lugar a una mejora de las propiedades ferroeléctricas con el incremento de la polarización remanente y la disminución del campo coercitivo.

Los valores obtenidos para el coeficiente piezoeléctrico d_{33} también muestran un aumento con respecto al BNT-BT tanto en la cerámica dopada como en la que presenta un % La_2O_3 . Por lo tanto, estos resultados suponen una mejora de las propiedades piezoeléctricas en cerámicas basadas en BNT-BT. Esta mejora puede deberse al aumento y facilidad del movimiento de paredes de dominio por la entrada de lantano en la estructura, ya que disminuyen las tensiones.

4.3 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT con diferentes concentraciones de lantano

4.3.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

En vista de los prometedores resultados obtenidos en relación a las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas en la cerámica dopada con una pequeña cantidad de lantano, siguiendo el mismo procedimiento, se prepararon cerámicas con un contenido en lantano más elevado con fórmula $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_{2y/3})\text{TiO}_3$ donde $y = 0; 0,15; 0,30; 0,50; 0,70; 0,90$ (BNT-BT La y). Los diagramas de difracción de rayos X sobre polvo cristalino de las cerámicas se muestran en la Figura 4.3.1. Se obtuvo una única fase tipo perovskita en todas las composiciones preparadas.

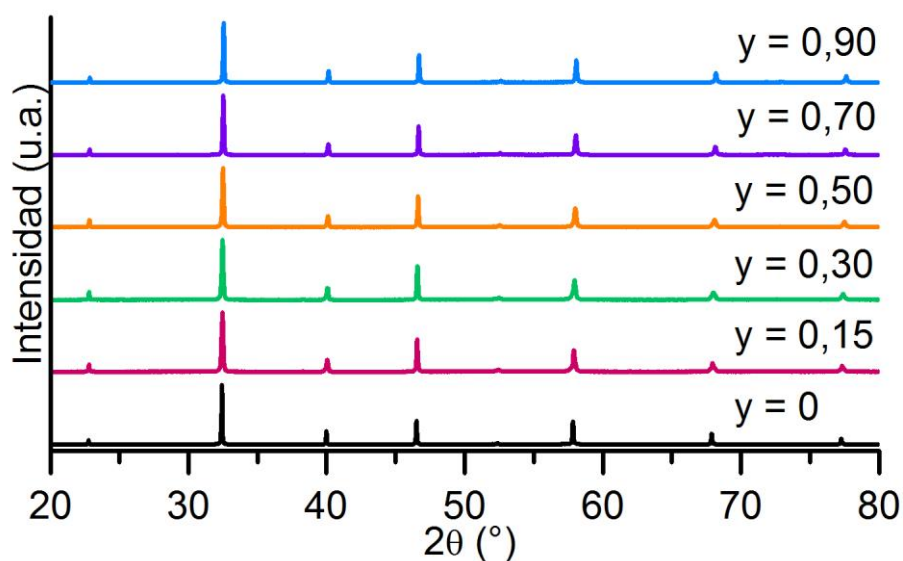


Figura 4.3.1 Diagramas de DRX de las cerámicas BNT-BT puro y BNT-BT La y .

La ampliación del máximo de difracción en el intervalo $39,5-40,5^\circ$ y $46-47^\circ$, 2θ , se muestra en la Figura 4.3.2 a. y b., respectivamente.

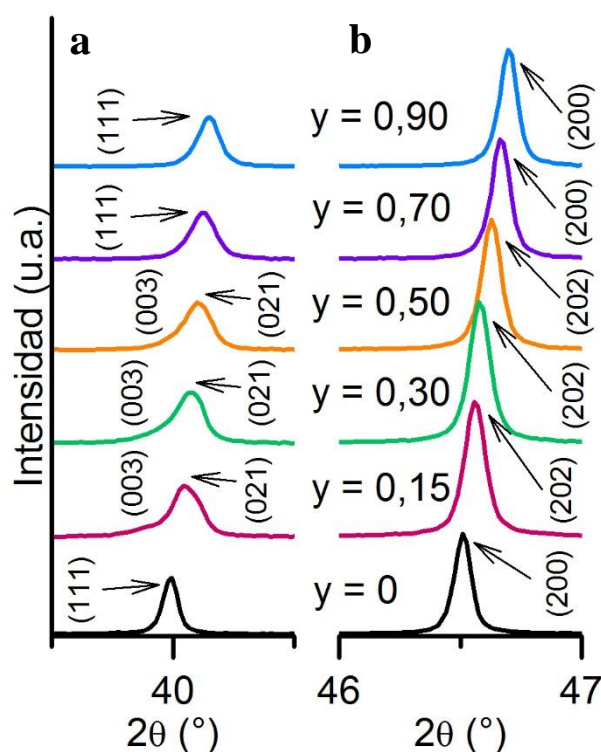


Figura 4.3.2 a. Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **b.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Un estudio en detalle de los máximos de difracción representados en la Figura 4.3.2 a. y b., pone de manifiesto un desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos mayores en función del aumento de la concentración de lantano. Este hecho encuentra su justificación en la disminución del volumen de la celda por la sustitución del bario, que presenta un radio iónico de $1,35\text{\AA}$, por un catión de menor radio (radio iónico del La^{3+} , $1,03\text{\AA}$) [76] en la estructura del BNT-BT.

Si se analiza el máximo de difracción que aparece en la región 2θ entre $39,5^\circ$ y $40,5^\circ$, se puede observar una ligera asimetría en el máximo de difracción en las cerámicas dopadas a bajas concentraciones de lantano, $y \leq 0,30$. A concentraciones más elevadas de La^{3+} , los máximos de difracción mantienen la simetría que presenta el BNT-BT sin dopar. En cuanto a la zona del diagrama de difracción entre 46 - 47° , se aprecia la presencia de un único máximo de difracción simétrico en todos los casos. Por lo tanto, las cerámicas con alta concentración de lantano, $y > 0,50$, conservan la simetría pseudocúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ del BNT-BT, mientras que las cerámicas con un bajo dopaje de lantano presentan simetría romboédrica con grupo espacial $R3c$.

Con la finalidad de justificar los resultados observados en difracción de rayos X, se analizaron los diagramas de difracción mediante un ajuste Rietveld para determinar los parámetros de celda y establecer los índices de Miller de los compuestos estudiados utilizando *FullProf* [77]. Para realizar el ajuste se ha tenido en cuenta para cada composición, la simetría y grupo espacial considerado a partir de los resultados de difracción de rayos X. Se analizaron los parámetros de celda, el volumen de la celda y los parámetros de ajuste para todas las cerámicas. En la Tabla 4.2.1 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 4.3.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste mediante el método Rietveld de las cerámicas de BNT-BT La y.

y	Sistema cristalino	Parámetros de celda		V (Å ³)	R _p (%)	χ ²
		a (Å)	c (Å)			
0	Pseudocúbico	3,9021(8)	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
0,15	Romboédrico	5,5090(8)	13,5270(0)	355,54(2)	18,60	3,33
0,30	Romboédrico	5,5119(4)	13,4744(5)	354,52(7)	17,40	2,89
0,50	Romboédrico	5,5069(3)	13,4655(5)	353,65(0)	14,90	2,56
0,70	Pseudocúbico	3,8885(5)	3,8885(5)	58,79(8)	13,70	2,10
0,90	Pseudocúbico	3,8865(3)	3,8865(3)	58,70(6)	12,20	1,92

Los resultados obtenidos muestran un cambio en los parámetros de celda al introducir La³⁺ en la posición A de la perovskita si comparamos las cerámicas que presentan el mismo sistema cristalino. Tanto el volumen como los parámetros de celda disminuyen al aumentar la concentración de lantano. Por lo tanto, estos resultados están de acuerdo con los obtenidos mediante difracción de rayos X.

Espectroscopia Raman

Los modos de vibración Raman de las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano se presentan en la Figura 4.3.3. Los espectros obtenidos presentan el perfil típico de Raman de cerámicas de BNT-BT, compuesto por bandas anchas centradas en $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (A), $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B), $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (C) y $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (D).

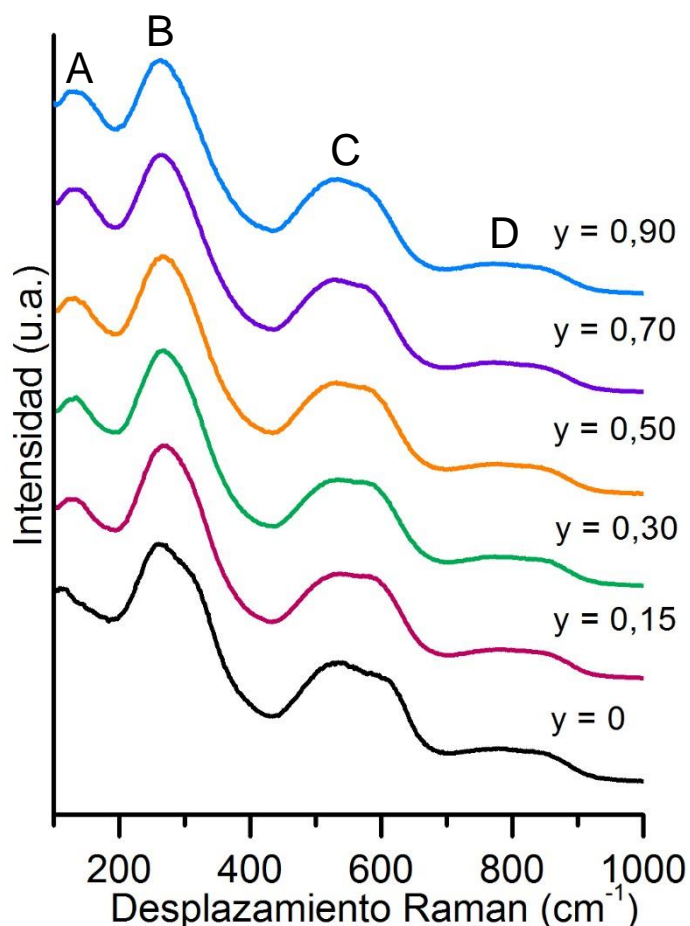


Figura 4.3.3 Espectros Raman de los materiales cerámicos BNT-BT La y.

Los modos de vibración Raman confirman que las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano presentan una estructura cristalina de tipo perovskita. La forma de las bandas varía ligeramente en función de la concentración de lantano añadido. La banda que aparece entre $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, asociada al modo de vibración A_1 [88], se puede asignar a las vibraciones de Na-O [78]. Entre $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ podemos observar la banda asociada al modo de vibración A_1 dominado por las vibraciones Ti-O [79]. Las dos bandas situadas a frecuencias altas, aproximadamente entre $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, se atribuyen a la vibración de los octaedros TiO_6 . Por último, las bandas

anchas y poco intensas que aparecen entre $750-900\text{ cm}^{-1}$, probablemente pueden ser relacionadas con la superposición de los modos $A_1(\text{LO})$ y $E(\text{LO})$ [78], [85], [91].

Para estudiar en detalle las diferencias entre los resultados obtenidos, la deconvolución de los modos de las cerámicas de BNT-BT, BNT-BT La 0,15, BNT-BT La 0,50 y BNT-BT La 0,70 se muestran en la Figura 4.3.4 a., b., c. y d., respectivamente.

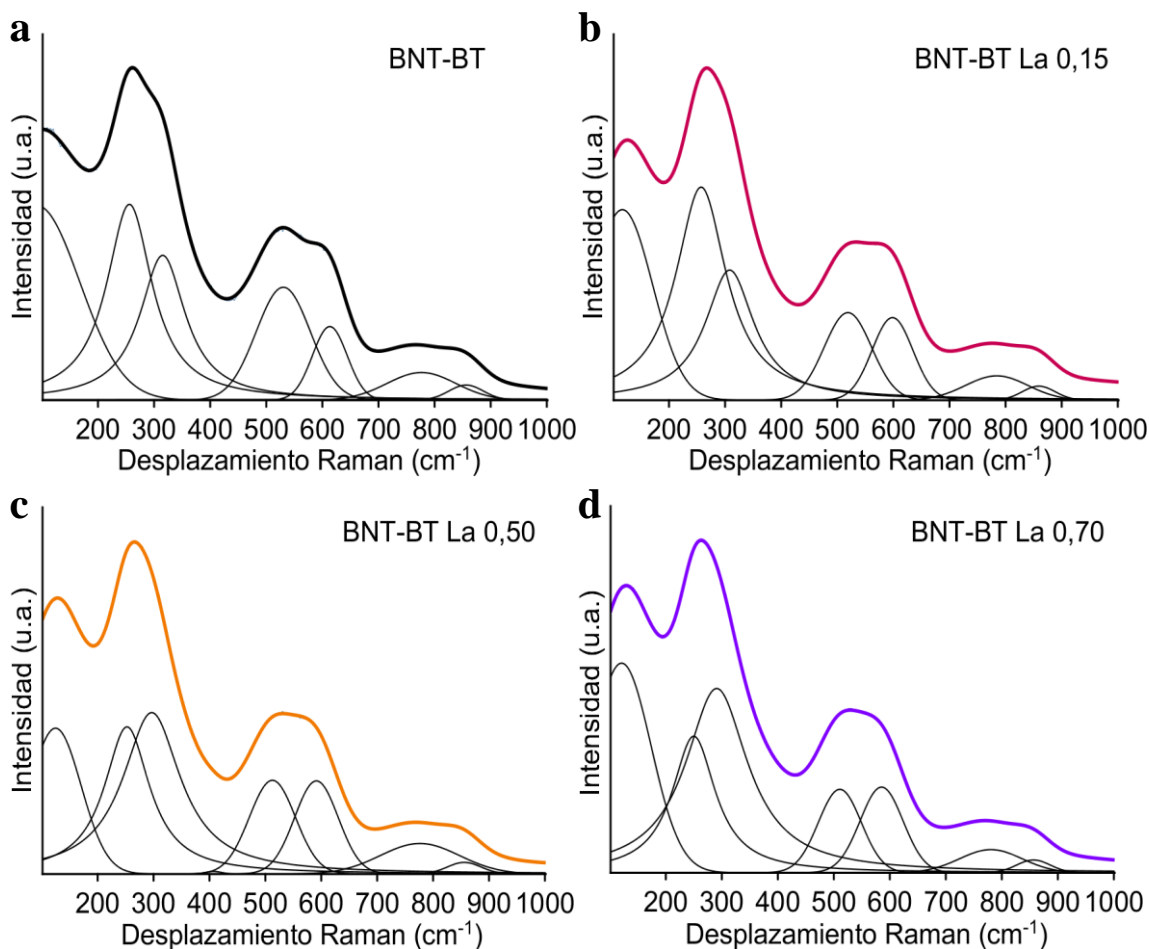


Figura 4.3.4 Espectros Raman de **a.** BNT-BT **b.** BNT-BT La 0,15 **c.** BNT-BT La 0,50 y **d.** BNT-BT La 0,70. La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

Como se muestra en la Figura 4.3.4 a-d, la posición de la banda que aparece entre $100-200\text{ cm}^{-1}$ cambia ligeramente al introducir el lantano en la estructura. La sustitución por un catión con un radio menor en la red del BNT-BT, comportará la creación de distorsiones en la posición A de la perovskita. A medida que aumenta la concentración de lantano, se observa también un cambio en la forma de la banda situada entre $200-400\text{ cm}^{-1}$, el

desdoblamiento de la banda se hace menos evidente y se modifican las intensidades de las bandas. Estos cambios pueden ser debidos, además de a la presencia de transiciones estructurales, a la distorsión que sufren los octaedros TiO_6 por la presencia del lantano en la posición A de la perovskita a medida que aumenta el contenido de lantano. En cuanto al resto de bandas, no se observan cambios significativos al aumentar el contenido de lantano.

4.3.2 Análisis microestructural

Las micrografías SEM de las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano se presentan en la Figura 4.3.5 a-f.

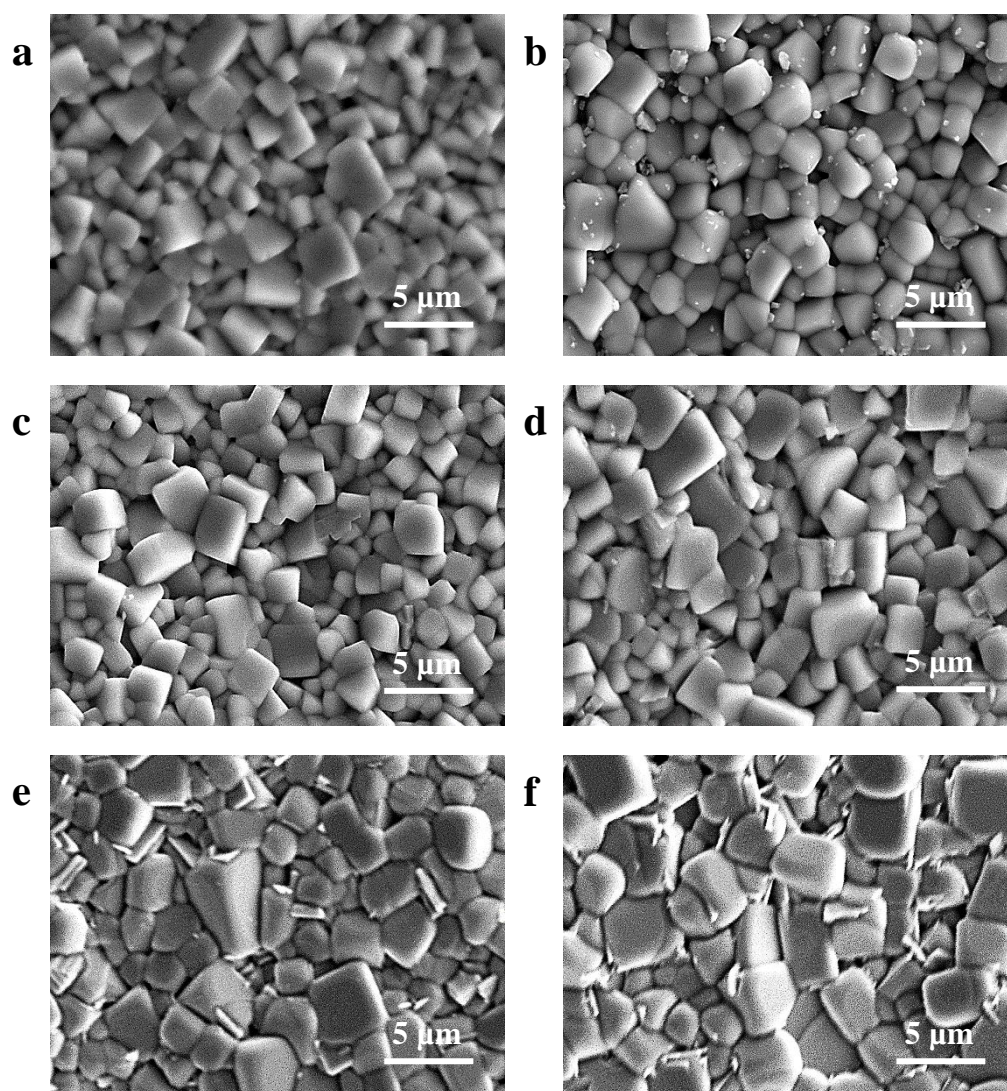


Figura 4.3.5 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT **a.** sin dopar, y dopados con La **b.** $y = 0,15$ **c.** $y = 0,30$ **d.** $y = 0,50$ **e.** $y = 0,70$ y **f.** $y = 0,90$.

Como ya se había visto anteriormente, para el BNT-BT se aprecian granos de forma cuboidal y presenta una distribución poco homogénea del tamaño de grano. Al dopar con lantano no se observa un cambio significativo en la morfología ni en el tamaño de grano, Figura 4.3.5 b-d. En cambio, las cerámicas con mayor concentración de dopante, Figura 4.3.5 e. y f., presentan un notable aumento del tamaño de grano.

Se analizó mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 4.3.6. En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

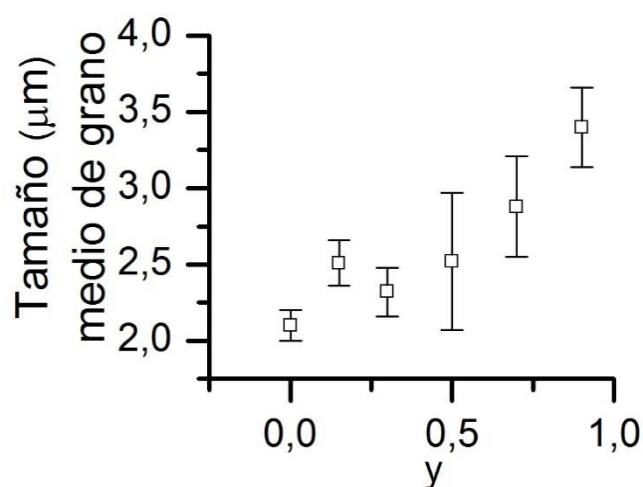


Figura 4.3.6 Evolución del tamaño de grano medio en función de la concentración de La y.

Así, para bajas concentraciones de dopante, $y \leq 0,50$, el tamaño de grano aumenta ligeramente. Mientras que, para concentraciones elevadas de dopante, $y \geq 0,70$, se aprecia un drástico aumento del tamaño de grano, llegando a obtenerse cerámicas que presentan un tamaño de grano superior a las 3 μm . El crecimiento de grano podría deberse a la incorporación del lantano en las posiciones A de la perovskita en sustitución del bario, creándose así vacantes para mantener la electroneutralidad del compuesto. Como es sabido, la presencia de vacantes en la posición A favorece el transporte de masa durante la sinterización, promoviendo el crecimiento de grano con el dopaje [135].

Las cerámicas dopadas con lantano presentan regiones con morfologías y composiciones diferentes al igual que en el BNT-BT. A modo de ejemplo, en la Figura 4.3.7 a-d se presentan micrografías SEM y BSE con bajo y alto contenido en lantano para analizar las diferencias observadas. El análisis composicional se llevó a cabo mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS).

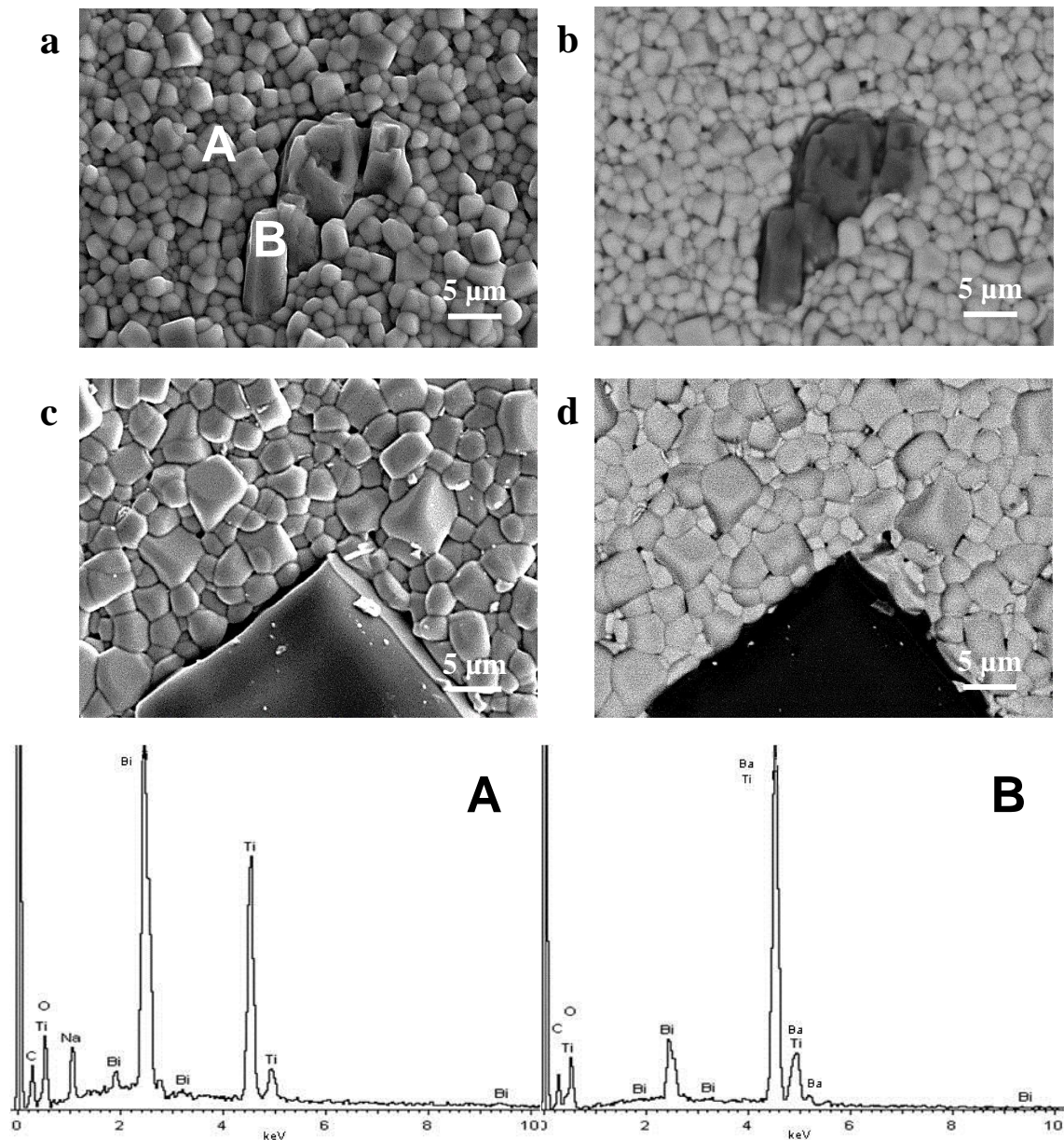


Figura 4.3.7 Micrografías de BNT-BT dopado con lantano **a.** $y = 0,30$ SEM **b.** $y = 0,30$ BSE **c.** $y = 0,90$ SEM **d.** $y = 0,90$ BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **a.**

El análisis de EDS revela diferencias composicionales en función de las distintas zonas observadas en la Figura 4.3.7 a. Mientras que la región A,

está formada por bismuto, sodio y titanio, la región B está constituida principalmente por bario y titanio. La composición de las distintas zonas no varía en función del contenido en lantano. En cambio, la morfología si se ve afectada, la fase rica en bario y titanio, a altas concentraciones, presenta granos de forma cuboidal y de un tamaño superior.

4.3.3 Propiedades dieléctricas

La evolución de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a 1 kHz para todas las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano se muestra en la Figura 4.3.8 a. y b., respectivamente.

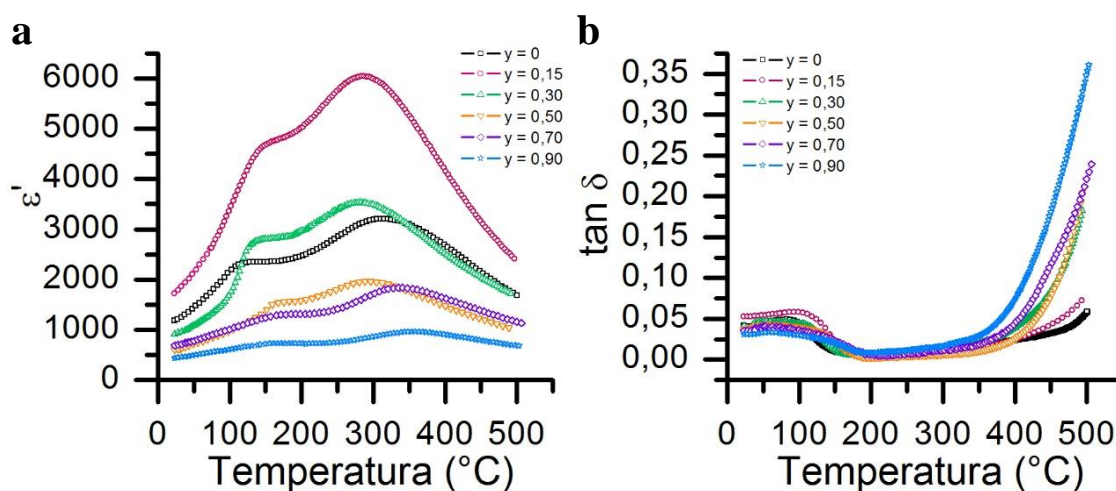


Figura 4.3.8 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantano. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas.

Todas las cerámicas presentan un comportamiento similar al del BNT-BT, una anomalía dieléctrica alrededor de 100-150 $^{\circ}\text{C}$ asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica (T_d), y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura asociada a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), donde la permitividad relativa alcanza su valor máximo. Los resultados del estudio comparativo de la evolución de la permitividad relativa, Figura 4.3.8 a., muestran una disminución de la temperatura a la que se produce la anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica en las cerámicas dopadas con bajas concentraciones de lantano, $y \leq 0.50$. En cambio, para concentraciones $y \geq 0.70$, la temperatura del máximo de permitividad aumenta. Por otro lado, se observa un aumento de la temperatura de

despolarización (T_d), asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, independientemente de la concentración de lantano de las cerámicas. De esta manera se amplía el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico. Finalmente, cabe destacar el aumento de los valores permitividad para concentraciones $y \leq 0,30$.

Las pérdidas dieléctricas de las cerámicas dopadas con concentraciones de lantano $y \geq 0,30$, Figura 4.3.8 b., se mantienen prácticamente constantes con valores relativamente bajos hasta temperaturas alrededor de la T_m y superiores; a diferencia de lo observado para el BNT-BT sin dopar y el BNT-BT La 0,15, donde las pérdidas dieléctricas se mantienen bajas en todo el intervalo de temperaturas.

En la Figura 4.3.9 se muestra la evolución de las temperaturas de las transiciones de fase en función de la concentración de dopante.

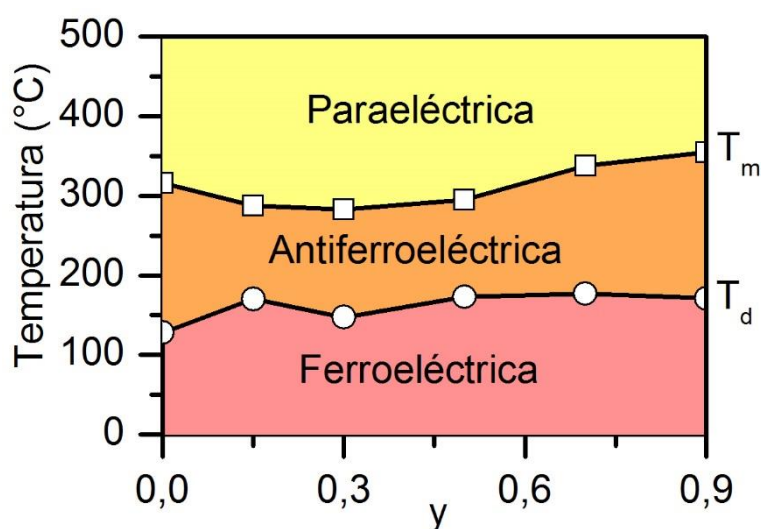


Figura 4.3.9 Evolución de T_d y T_m en función de la concentración de lantano, según la fórmula $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_{2y/3})\text{TiO}_3$.

Así, se puede apreciar como la temperatura de despolarización (T_d), asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, aumenta prácticamente del mismo modo para todas las concentraciones de lantano. La temperatura a la que aparece la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), para concentraciones $y < 0,70$, disminuye. En cambio, al aumentar el contenido de lantano, se observa un desplazamiento hacia mayores temperaturas.

Con el objetivo de caracterizar la difusividad de la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica de las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano, se llevó a cabo un estudio del comportamiento de la ley de Curie-Weiss con el incremento de la concentración de La^{3+} . Así, en primer lugar, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz) para todas las muestras, con la finalidad de apreciar con mayor detalle las características de dicha transición.

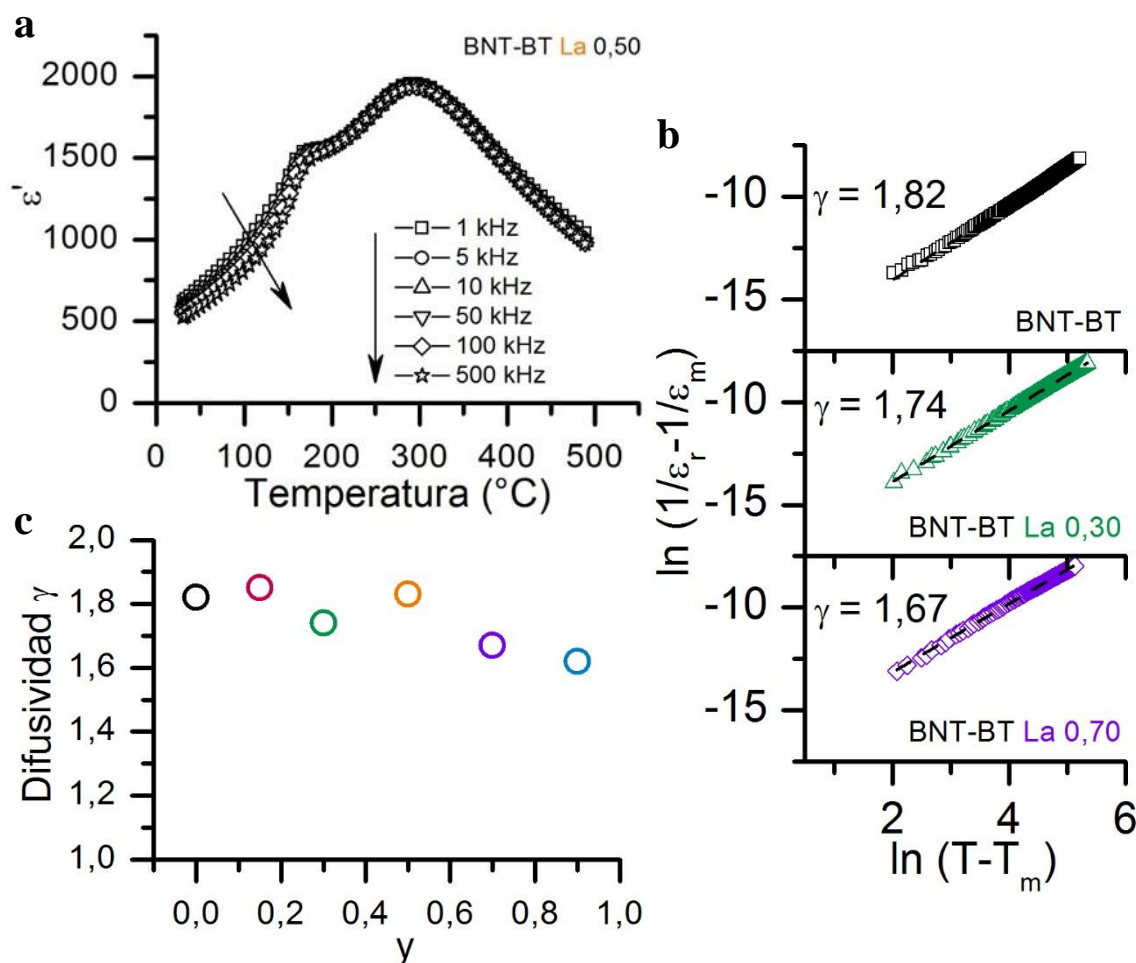


Figura 4.3.10 a. Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para el BNT-BT La 0,50. **b.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas dopadas con lantano, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. **c.** Evolución de la difusividad en función de la concentración de lantano.

En la Figura 4.3.10 a. se presenta, a modo de ejemplo, el comportamiento de la muestra de BNT-BT La 0,50, donde se aprecia claramente como la permitividad relativa presenta una fuerte dependencia de la frecuencia alrededor y por debajo de la T_d , comportamiento típico de una transición de fase de tipo relaxor. Por otro lado, el máximo de permitividad es bastante

ancho e independiente de la frecuencia. Así, la transición de fase en el máximo de permitividad relativa del BNT-BT dopado, del mismo modo que en el BNT-BT, tiene un carácter típico de una transición de fase difusa. Se observó el mismo comportamiento para todas las cerámicas preparadas. Este hecho podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura. En el caso de las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano podría ser debido a la generación de desorden composicional provocado por la ocupación aleatoria de los iones de La^{3+} en la posición A de la perovskita de BNT-BT.

La difusividad, γ , de la transición de fase de las cerámicas fue determinada mediante la ley de Curie-Weiss modificada [101]. La Figura 4.3.10 b. muestra la representación de $\ln (1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln (T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT con diferentes concentraciones de lantano. Todas las muestras se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de γ se determinaron a partir de la pendiente de la recta de los datos experimentales obtenidos mediante la Ley de Curie-Weiss modificada.

Los valores de difusividad en función del contenido de lantano se representan en la Figura 4.3.10 c. En algunos casos, el valor de difusividad es cercano a 2, lo que se corresponde con una transición de fase difusa “completa”. En la cerámica sin dopar, el valor de γ es de 1,82 y este valor aumenta al introducir una pequeña cantidad de dopante para luego disminuir cuando el contenido de lantano es mayor. El aumento de los valores de difusividad indica el aumento de cierto desorden estructural provocado por la introducción de La^{3+} en la estructura perovskita del BNT-BT y la consiguiente generación de vacantes catiónicas. Por lo tanto, estos resultados indican que la cerámica de BNT-BT con una baja concentración de lantano aumenta el grado de comportamiento difuso y este disminuye a medida que el contenido de dopante aumenta. En la bibliografía resultados similares se han obtenido para cerámicas basadas en BNT-BT dopado con diferentes cationes [50], [139].

Las propiedades dieléctricas, en función de la frecuencia, a temperatura ambiente para las cerámicas de BNT-BT dopadas con La^{3+} se presentan en la Figura 4.3.11 a. y b. La adición de una pequeña cantidad de dopante

($y = 0,15$) incrementa significativamente la permitividad relativa, Figura 4.3.11 a. A partir de esta concentración, se observa una ligera disminución de la permitividad.

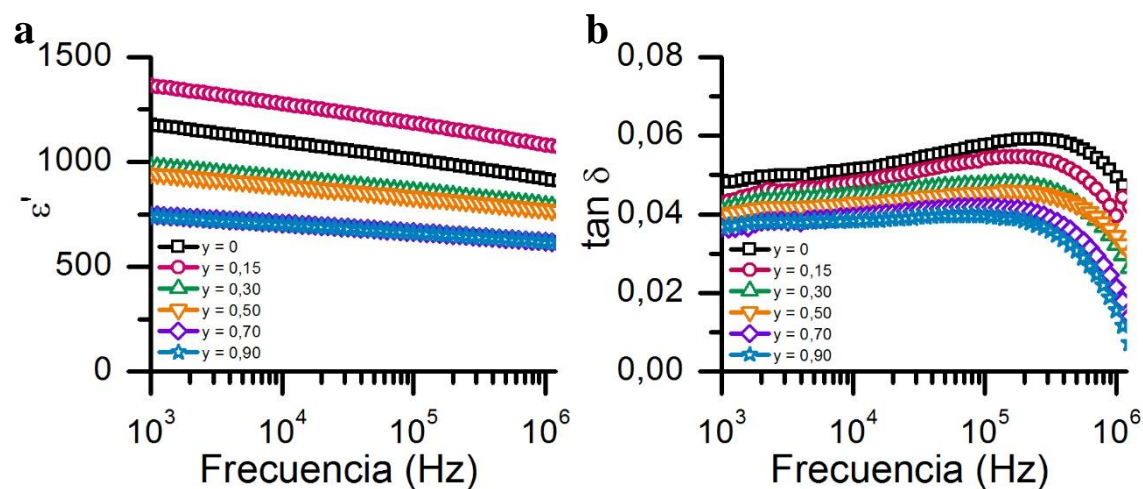


Figura 4.3.11 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la frecuencia y **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT dopadas con diferente contenido de lantano.

En cambio se observó un comportamiento distinto al analizar las pérdidas dieléctricas de las cerámicas, Figura 4.3.11 b., al aumentar la concentración de elemento dopante, las pérdidas dieléctricas disminuyen. En todos los casos, se aprecia un ligero aumento de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia y disminuyen de manera brusca para valores de frecuencia elevados.

4.3.4 Propiedades piroeléctricas

Como ya se ha mencionado anteriormente, las cerámicas de BNT-BT presentan una anomalía dieléctrica a temperaturas inferiores al máximo de permitividad y que se relaciona con la temperatura de despolarización (T_d). En el caso del BNT-BT, la interpretación de la T_d mediante la representación de la permitividad relativa en función de la frecuencia puede variar, ya que aparece como un hombro ancho, dependiendo de qué característica se escoja como T_d , como por ejemplo el máximo del hombro o la meseta.

Un método para determinar directamente la T_d es mediante la medida de la corriente de despolarización inducida térmicamente descrita por Bucci y

Fieschi [104]. En la representación de la corriente de despolarización o piroeléctrica en función de la temperatura, un máximo aparece a la temperatura donde los dipolos se reorientan, y por tanto, la despolarización de las muestras, previamente polarizadas, puede ser investigada.

La Figura 4.3.12 a. muestra la corriente piroeléctrica (I) en función de la temperatura, entre 25 °C y 175 °C, para el BNT-BT sin dopar y dopado con diferentes concentraciones de lantano. Las propiedades piroeléctricas de las cerámicas con alta concentración de lantano ($y > 0,50$) no pudieron ser analizadas puesto que no se pudieron polarizar. En todos los casos se observa un máximo, que aumenta de manera notable en el caso de la cerámica dopada $y = 0,15$, y aparece a temperaturas consistentes con la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica (T_d).

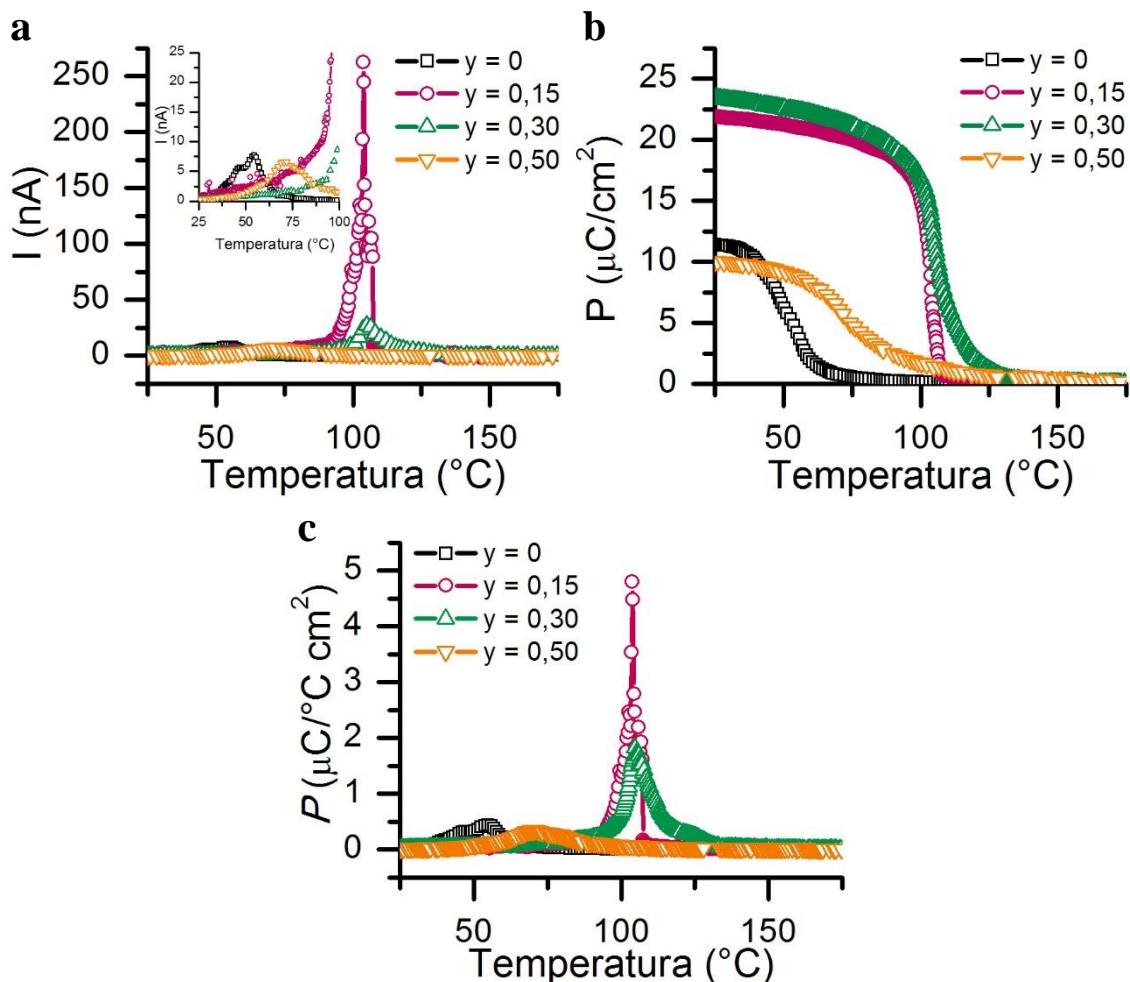


Figura 4.3.12 a. Densidad de corriente piroeléctrica, I , en función de la temperatura **b.** Evolución de la polarización, P , con la temperatura **c.** Dependencia del coeficiente piroeléctrico, P , con la temperatura, para las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano.

Si observamos la evolución de la polarización (P) en función de la temperatura, Figura 4.3.12 b., en las cerámicas de BNT-BT dopadas, la caída de la polarización se da a una temperatura más alta que en el BNT-BT sin dopar. Estos resultados se corresponden con los obtenidos en las medidas dieléctricas. De manera que, al dopar con lantano se amplía el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico.

De acuerdo con el método Byer-Roundy [111] y teniendo en cuenta la ecuación 3.2.2, se calculó el coeficiente piroeléctrico (P) de las cerámicas en función de la temperatura. En la Figura 4.3.12 c. se representa su dependencia con la temperatura para las diferentes cerámicas de BNT-BT. El coeficiente piroeléctrico se define como el movimiento de la polarización espontánea inducido por un cambio de temperatura [112]. Por lo tanto, el máximo del coeficiente piroeléctrico puede ser considerado como el punto donde la cerámica pierde la polarización con el incremento de temperatura. Finalmente, de los resultados obtenidos, se puede concluir que la temperatura del valor máximo del coeficiente piroeléctrico corresponde a la temperatura de despolarización (T_d).

Tal y como se puede observar, la temperatura de despolarización obtenida mediante medidas piroeléctricas varía al compararla con la temperatura de despolarización observada en la evolución de la permitividad relativa con la temperatura en las cerámicas estudiadas. Como ya se ha comentado anteriormente, la correlación física entre el incremento de permitividad y la despolarización real de los materiales relaxores no está todavía clara. En la bibliografía, el estudio llevado a cabo por Anton y colaboradores, en el que se compara la temperatura de la transición determinada a partir de las medidas de permitividad en función de la temperatura y la temperatura de despolarización obtenida por medidas piroeléctricas o piezoeléctricas, muestra un desplazamiento sistemático [103].

4.3.5 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 4.3.13 a. muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT dopados con lantano a temperatura ambiente y a 1 Hz. Tal y como se puede apreciar, el dopaje con La en la

posición A de la perovskita en cerámicas con bajo contenido de lantano, $y \leq 0,30$, provoca un notable aumento de la polarización remanente P_r . Sin embargo, las cerámicas con mayor concentración, $y \geq 0,70$, presentan un ciclo de histéresis estrecho que puede relacionarse con una pérdida del carácter ferroeléctrico.

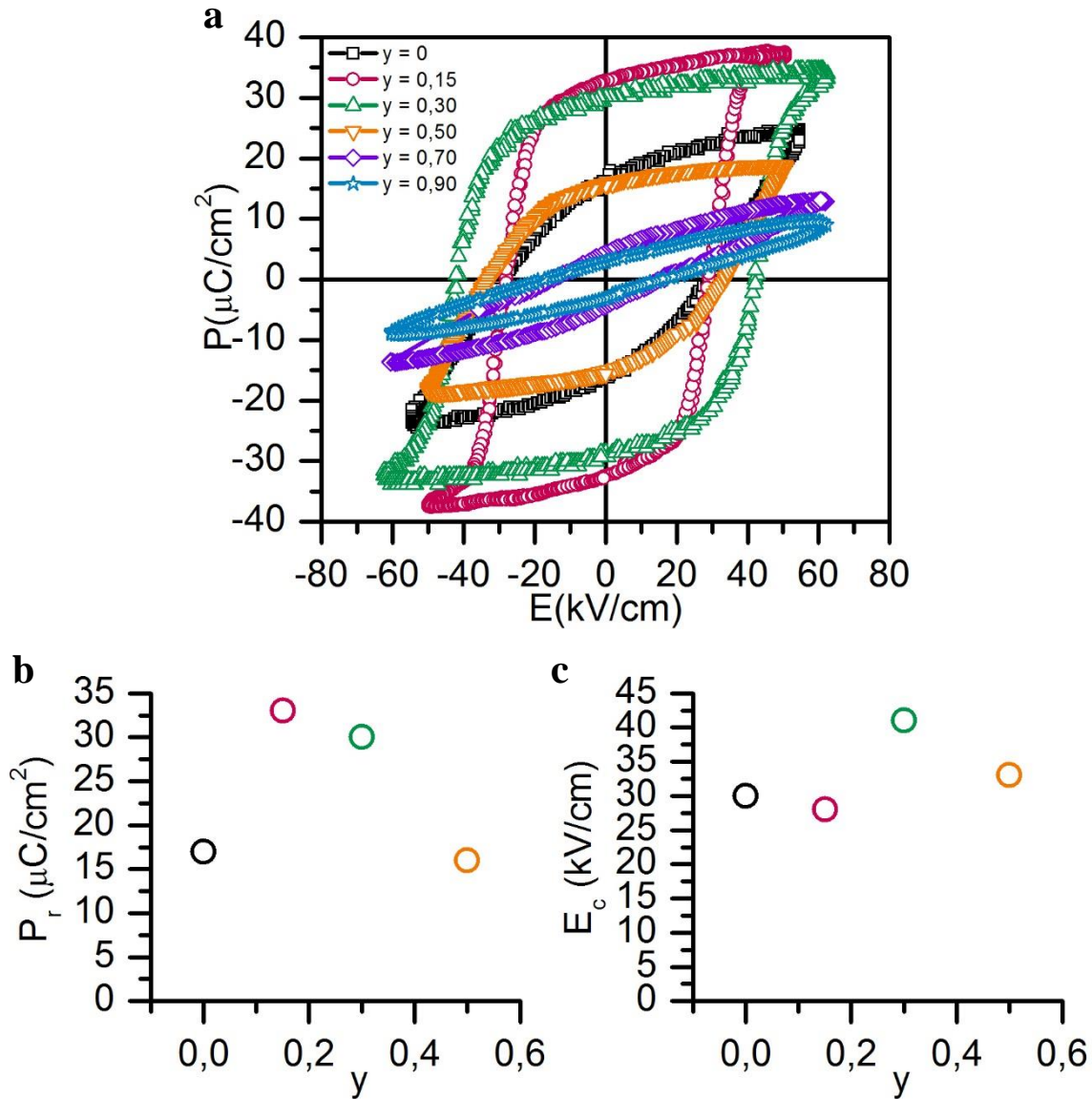


Figura 4.3.13 a. Ciclos de histéresis de las muestras BNT-BT La. **b.** Variación de la polarización remanente, P_r y **c.** del campo coercitivo, E_c , para las muestras de BNT-BT dopadas.

La Figura 4.3.13 b. y c. muestra la evolución de P_r y E_c en función de la concentración de dopante. Al introducir pequeñas cantidades de dopante, se aprecia un notable aumento de la P_r y una ligera disminución del E_c . De acuerdo con el modelo de material ferroeléctrico blando, la creación de

vacantes catiónicas generadas mediante el dopaje dador provoca que el movimiento de dominios y la inversión de la polarización se den con más facilidad, dando lugar a una mejora de las propiedades ferroeléctricas con el incremento de la polarización remanente y la disminución del campo coercitivo, tal y como se ha descrito para sistemas basados en PZT, BZT o BNT-BT [49], [122], [126], [134].

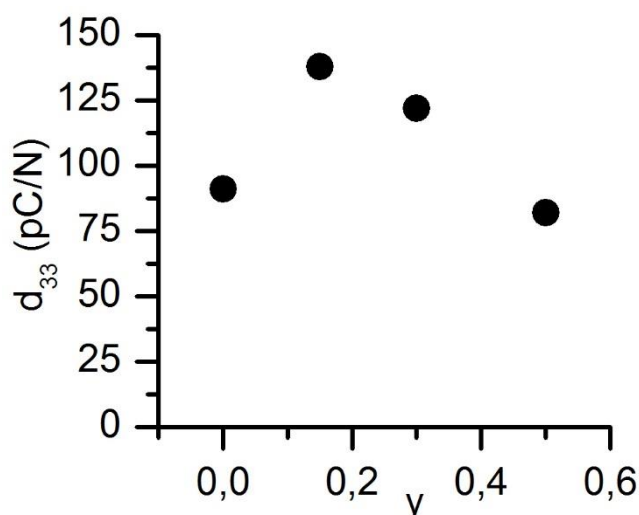


Figura 4.3.14 Evolución de las propiedades piezoeléctricas de los materiales basados en BNT-BT dopados con lantano, según la fórmula $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_{2y/3})\text{TiO}_3$.

En la Figura 4.3.14 se presenta la variación de la constante piezoeléctrica d_{33} (pC/N) para las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano. No se pudieron analizar las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas con alto dopaje de La ($y > 0,5$), ya que no pudieron ser polarizadas. En cambio, para bajas concentraciones de dopante, el coeficiente piezoeléctrico aumenta y disminuye al aumentar el contenido de lantano. Por lo tanto, estos resultados muestran que la adición de una cantidad adecuada de lantano mejora de manera significativa las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas. La mejora de las propiedades piezoeléctricas es debida al aumento y a la facilidad del movimiento de paredes de dominio ya que disminuyen las tensiones por la entrada del lantano.

4.3.6 Respuesta no lineal

Tal y como se ha mencionado en el capítulo anterior, la respuesta no lineal se define como la variación lineal o no lineal de las propiedades

piezoeléctricas, dieléctricas o electromecánicas cuando se aplica un campo eléctrico elevado, menor que el campo coercitivo, a una cerámica piezoeléctrica. Este comportamiento no lineal está bien descrito por el modelo Rayleigh, en el que se describe la parte real e imaginaria de la permitividad según las ecuaciones 3.2.3 y 3.2.4 [117], [118].

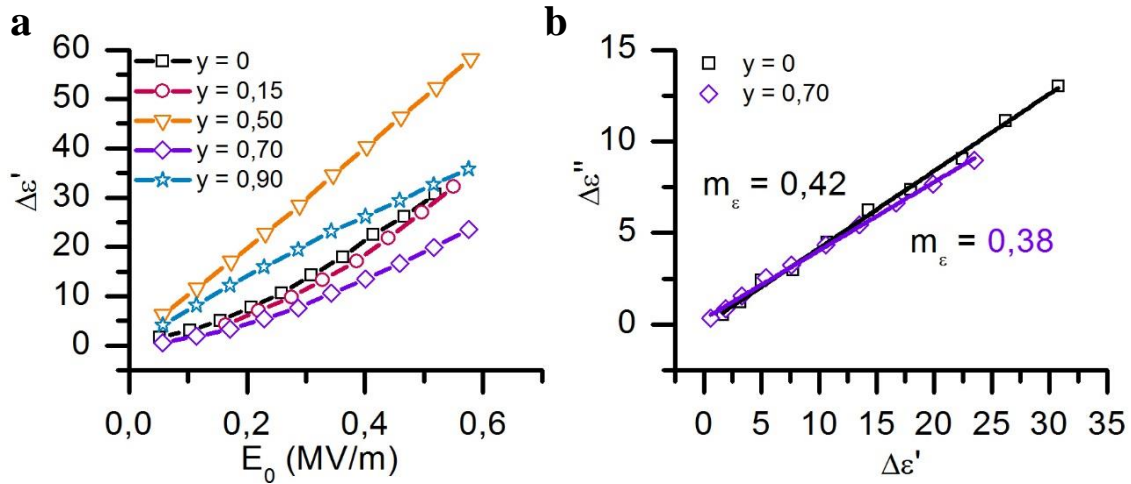


Figura 4.3.15 a. Variación de la parte real de la permitividad, $\Delta\epsilon'$, en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 para las cerámicas de BNT-BT La y. **b.** Representación de la parte imaginaria, $\Delta\epsilon''$, en función de la parte real, $\Delta\epsilon'$, a medida que aumenta el campo aplicado (las líneas representan el ajuste lineal y m_ϵ es la pendiente de la recta).

En la Figura 4.3.15 a. se muestra el incremento de la parte real, $\Delta\epsilon'$, de la permitividad relativa en función de la amplitud del campo aplicado a temperatura ambiente de las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano. Se observa que depende de la amplitud del campo lo cual satisface un comportamiento de tipo Rayleigh [117], [118]. El coeficiente Rayleigh, α , en el caso del BNT-BT es de $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ m V}^{-1}$, notablemente menor que el obtenido en un PZT blando publicado en la bibliografía ($\alpha = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m V}^{-1}$, para el Pz27 de Ferroperm A/S [119]) indicando una menor tasa de incremento de la permitividad. En las cerámicas dopadas con lantano, el valor de α es menor que el obtenido para el Pz27 y para altas concentraciones de lantano, $y \geq 0,70$, el coeficiente Rayleigh es incluso menor al obtenido en el caso del BNT-BT. Los valores de α y el incremento de la parte real de la permitividad relativa indican que tanto el BNT-BT sin dopar como dopado con lantano presentan una mayor estabilidad en la respuesta dieléctrica que la observada en un típico PZT blando.

Según el modelo de Rayleigh, la relación $m_e = \Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ es una constante de valor 0,42. A modo de ejemplo, en la Figura 4.3.15 b., se muestra esa relación para el BNT-BT y el BNT-BT La 0,70, siendo el valor obtenido de 0,42 y 0,38, respectivamente. En aquellos materiales en los cuales se verifica el modelo de Rayleigh, $m_e = 0,42$, la respuesta no lineal está dominada por el movimiento irreversible de las paredes de dominio en un medio que contienen defectos distribuidos al azar. En el caso del BNT-BT La 0,70, el valor de m_e es 0,38, ligeramente inferior al valor esperado por el modelo de Rayleigh. Esta disminución indica que el incremento de la permitividad relativa es mayor que el incremento previsto por el modelo de Rayleigh para las mismas pérdidas dieléctricas. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el efecto de anclaje de las paredes de dominio. En este caso, parece existir un mecanismo de movimiento de las paredes de dominio reversible (elástico) que contribuye a la permitividad relativa, pero que no tiene pérdidas asociadas [118]. Por lo tanto, en el caso del BNT-BT con alto dopaje de lantano, el efecto más importante es la contribución de los fenómenos reversibles.

4.4 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT Ln 0,15

4.4.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

El análisis estructural de los compuestos con fórmula $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,06(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_{2y/3})\text{TiO}_3$ con $y = 0; 0,15$ siendo $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ y Gd (BNT-BT Ln 0,15), se realizó mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino (DRX). En la Figura 4.4.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas preparadas. En todos los casos se ha obtenido una fase única.

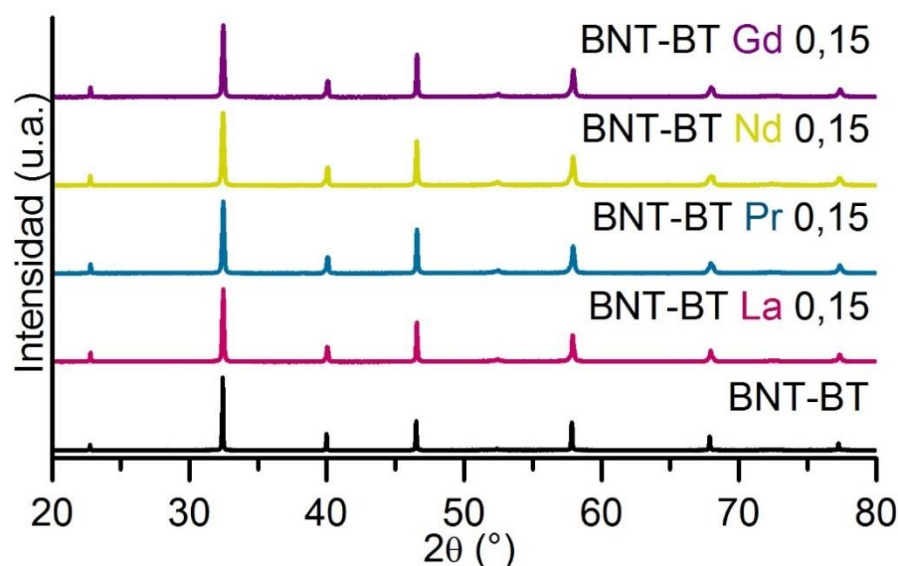


Figura 4.4.1 Diagramas de DRX de las cerámicas BNT-BT Ln 0,15

Al analizar los diagramas de difracción obtenidos en cada caso en los intervalos $39,5-40,5^\circ$ y $46-47^\circ$, 2θ , Figura 4.4.2 a. y b., respectivamente, se observa como los máximos de difracción se desplazan ligeramente a ángulos mayores con respecto al BNT-BT sin dopar. Este efecto, junto con la obtención de una única fase, pone de manifiesto que los elementos dopantes entran dentro de la estructura del BNT-BT disminuyendo ligeramente el tamaño de celda con respecto al material sin dopar. Tal y como se ha comentado anteriormente, el bario presenta un radio iónico de

1,35Å [76], mientras que el radio iónico de los lantánidos es ligeramente inferior.

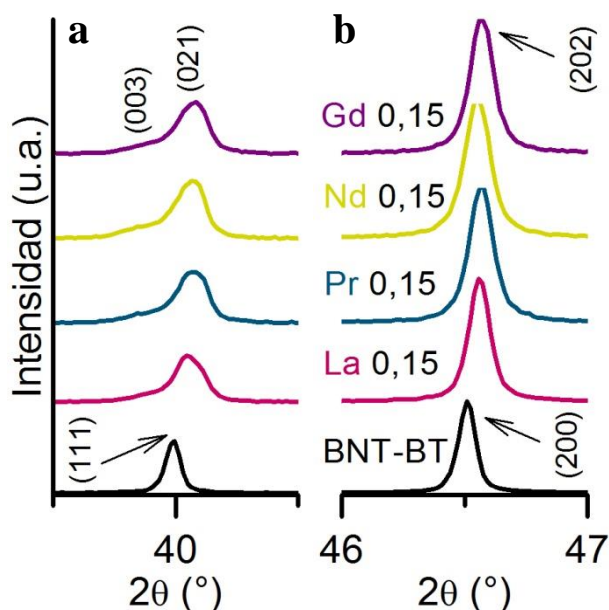


Figura 4.4.2 a. Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **b.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Si se estudia el máximo de difracción que aparece en la región 2θ entre $39,5^\circ$ y $40,5^\circ$, se puede apreciar la presencia de dos máximos de difracción en las cerámicas dopadas con lantánidos, más notable en el caso del neodimio y gadolinio. En cuanto a la zona del diagrama de difracción entre $46-47^\circ$, se aprecia la presencia de un único máximo de difracción simétrico en todos los casos. Por lo tanto, las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantánidos presentan simetría romboédrica con grupo espacial $R3c$.

Se analizaron los diagramas de difracción de rayos X mediante un ajuste Rietveld con la finalidad de determinar los parámetros de celda, establecer los índices de Miller y el volumen de la celda de las cerámicas dopadas con distintos lantánidos. Para llevar a cabo este estudio se utilizó el software *FullProf* [77]. En la Tabla 4.4.1 se muestran los valores obtenidos de los ajustes realizados para todos los compuestos.

Tabla 4.4.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste mediante método Rietveld para las cerámicas de BNT-BT Ln 0,15.

	Sistema cristalino	Parámetros de celda		V (Å ³)	R _p (%)	χ^2
		a (Å)	c (Å)			
BNT-BT	Pseudocúbico	3,9021(8)	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
La 0,15	Romboédrico	5,5090(8)	13,5270(0)	355,54(2)	18,60	3,33
Pr 0,15	Romboédrico	5,5052(2)	13,5337(0)	355,22(0)	18,80	2,24
Nd 0,15	Romboédrico	5,5033(5)	13,5388(6)	355,11(3)	17,80	1,92
Gd 0,15	Romboédrico	5,5038(8)	13,5294(0)	354,93(4)	19,40	2,21

Al analizar los resultados obtenidos, se puede apreciar una ligera disminución del volumen de celda al comparar las cerámicas dopadas con lantánidos. Estos resultados están de acuerdo con la incorporación de un elemento con un radio iónico menor en la posición A de la perovskita. El radio iónico de la serie de los lantánidos en la tabla periódica disminuye hacia la derecha. Por lo tanto, los resultados junto con el desplazamiento observado de los máximos de difracción confirman la introducción de los diferentes lantánidos en la estructura.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales cerámicos de BNT-BT dopados con distintos elementos lantánidos se muestran en la Figura 4.4.3. En todos los casos se observan las típicas bandas asociadas al BNT-BT, compuesto por bandas anchas centradas en 100-200 cm⁻¹ (A), 200-400 cm⁻¹ (B), 450-650 cm⁻¹ (C) y 750-900 cm⁻¹ (D).

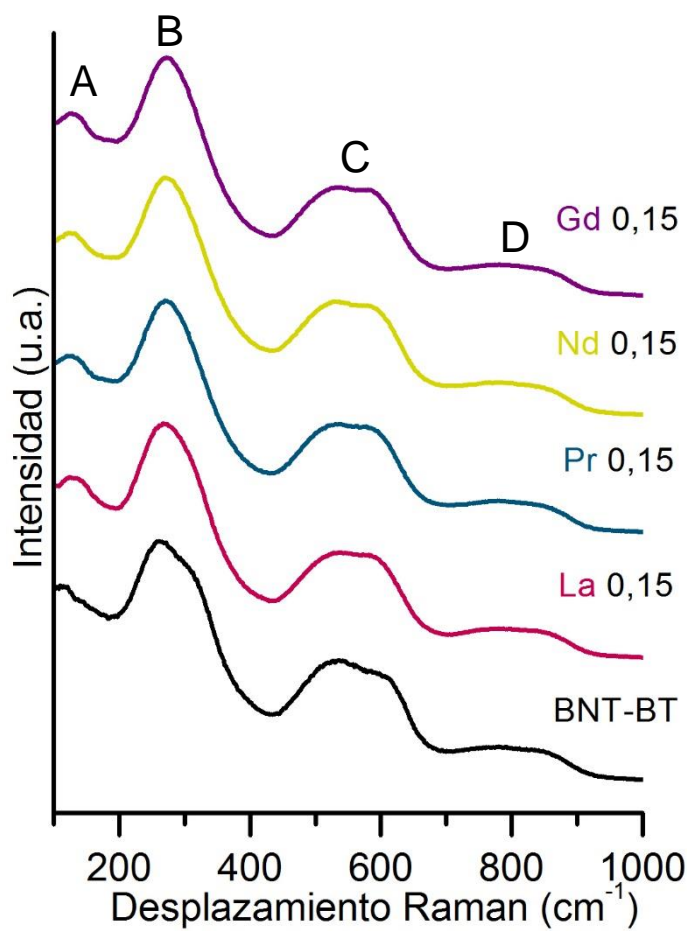


Figura 4.4.3 Espectros Raman de las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos.

Los modos de vibración Raman confirman que las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos presentan una estructura cristalina de tipo perovskita. La forma de las bandas no varía de una manera significativa en función del lantánido introducido. Para estudiar en detalle los resultados obtenidos, se muestran en la Figura 4.4.4 a-e, la deconvolución de los modos de vibración de las cerámicas de BNT-BT sin dopar y dopadas.

En primer lugar, la posición de la banda que aparece entre $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ cambia ligeramente al introducir el lantánido en la estructura. Este cambio puede deberse, tal y como se ha comentado anteriormente, a la creación de distorsiones en la posición A de la perovskita por la sustitución por un catión con un radio menor en la red del BNT-BT. A pesar de no observarse una tendencia clara en función del radio iónico del lantánido, la

espectroscopia Raman permite confirmar, junto con la DRX, la introducción de los elementos dopantes en la posición A de la perovskita.

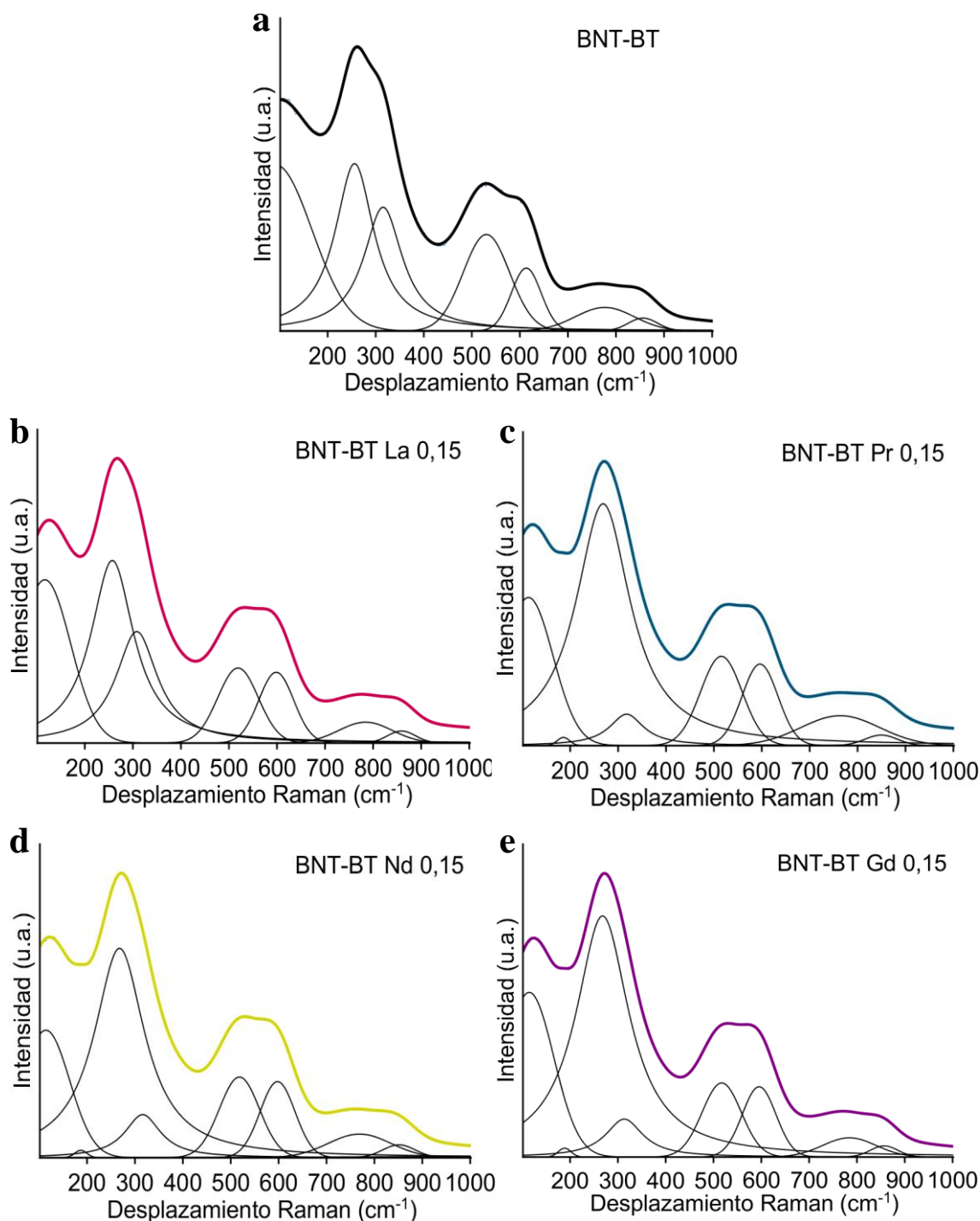


Figura 4.4.4 Espectros Raman de **a.** BNT-BT **b.** BNT-BT La 0,15 **c.** BNT-BT Pr 0,15 **d.** BNT-BT Nd 0,15 **e.** BNT-BT Gd 0,15. La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

Se puede observar en todos los casos a excepción de la cerámica de BNT-BT dopada con lantano, la aparición de una banda poco intensa situada a

$\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, que tal y como se ha comentado anteriormente, se puede atribuir al desdoblamiento del modo asociado a la vibración A-O que puede verse modificado por la incorporación de cationes con radio iónico menor.

Entre $200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ podemos observar como la banda asociada a las vibraciones Ti-O de los octaedros TiO_6 varía en función del elemento dopante [79]. A medida que disminuye el radio iónico del lantánido, la relación de intensidades de las bandas se modifican y el desdoblamiento se hace menos evidente. Tal y como se ha comentado, esta banda puede presentar algunos cambios en la forma debido a la distorsión relacionada con la inclinación de los octaedros TiO_6 . Así, para las cerámicas de BNT-BT Ln 0,15, que presentan la misma estructura, estas modificaciones pueden deberse a la influencia de los lantánidos que ocupan la posición A sobre los octaedros TiO_6 . Al comparar los resultados observados por Raman de las cerámicas dopadas con los del BNT-BT sin dopar, están de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, puesto que la presencia de cambios estructurales modifica la forma de la banda.

4.4.2 Análisis microestructural

En la Figura 4.4.5 a-e, se presentan las micrografías SEM de la cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos. Las imágenes no presentan diferencias significativas en comparación con la obtenida para el BNT-BT. Para el caso del BNT-BT dopado con lantano y neodimio, Figura 4.4.5 b. y d., respectivamente, se aprecia un ligero aumento del tamaño de grano.

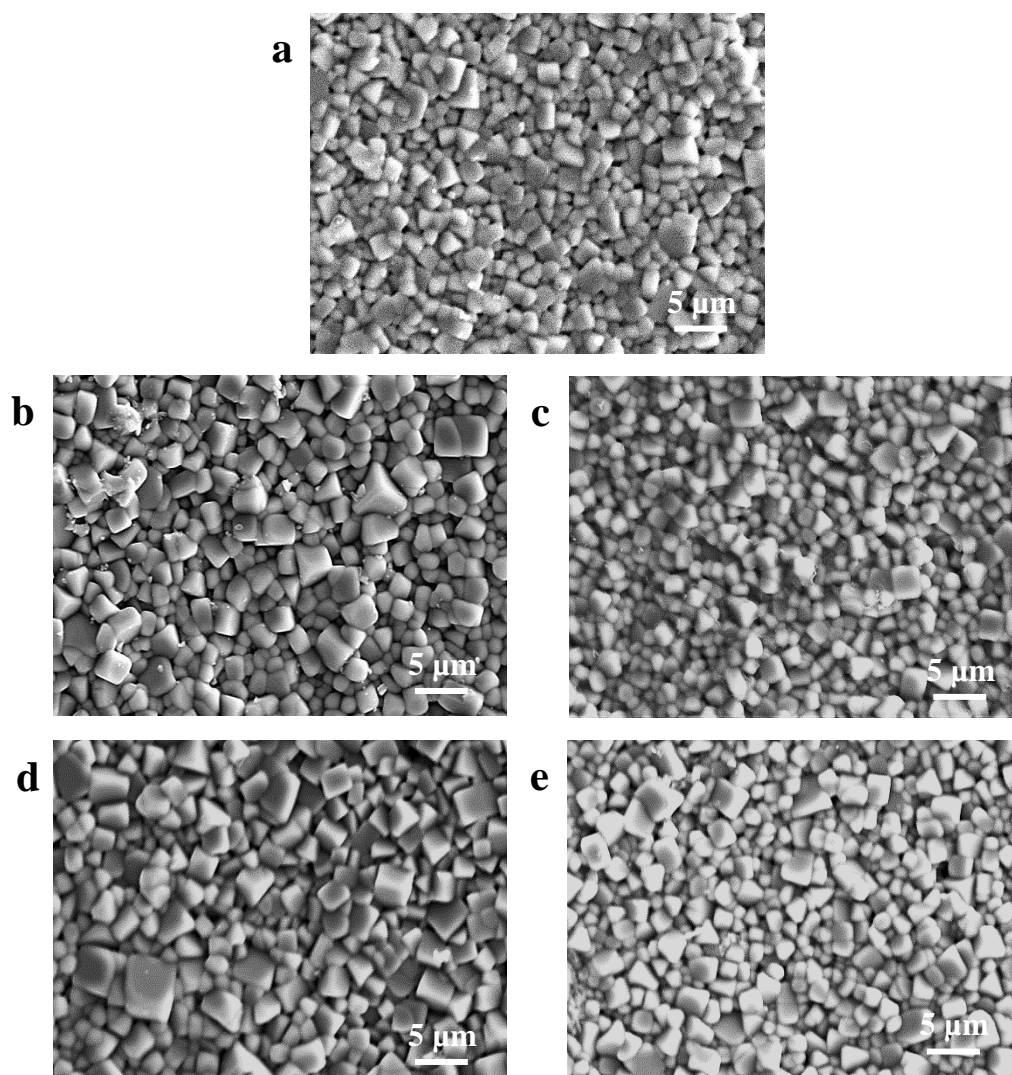


Figura 4.4.5 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT **a.** sin dopar, y dopados con **b.** La 0,15, **c.** Pr 0,15, **d.** Nd 0,15 y **e.** Gd 0,15.

Mediante el método de la intersección de Fullman [93] se analizó la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 4.4.6. En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

Así, se puede observar como el dopaje con lantano y neodimio provoca un crecimiento del tamaño de grano mientras que el dopaje con praseodimio y gadolinio inhibe este crecimiento, no obstante, el tamaño medio obtenido es bastante similar al del BNT-BT sin dopar. Estos resultados no permiten establecer una tendencia en función del radio iónico del lantánido introducido.

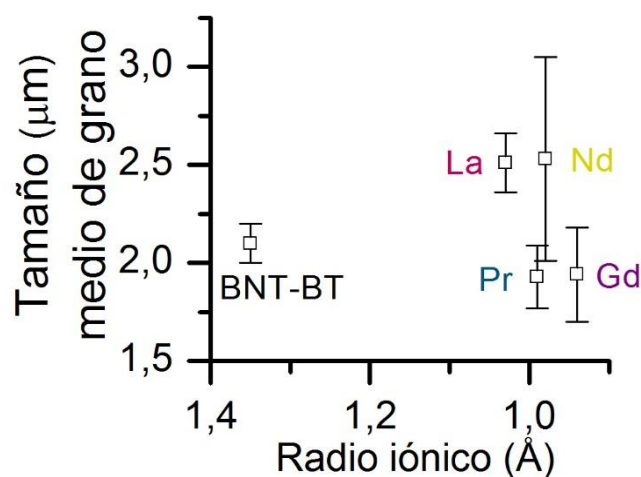
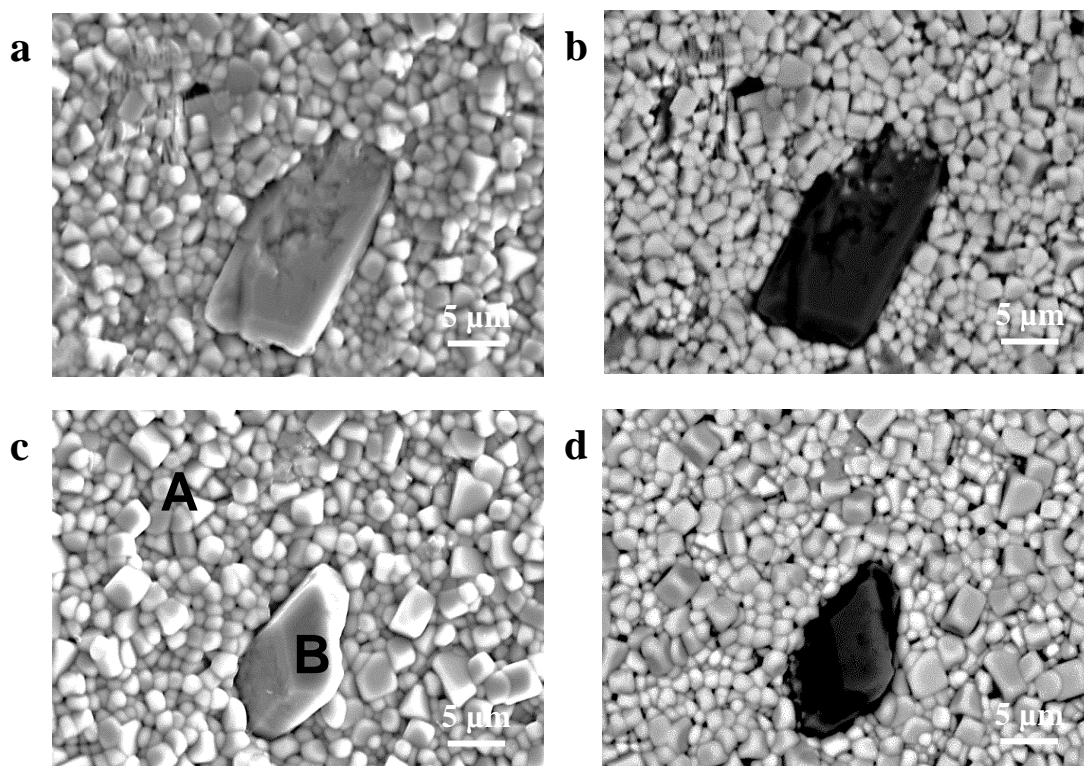


Figura 4.4.6 Evolución del tamaño de grano medio en función del radio iónico del elemento dopante.

En el caso de las cerámicas dopadas elementos lantánidos también se evidencia la presencia de regiones con morfologías y composiciones diferentes. A modo de ejemplo, en la Figura 4.4.7 a-d se presentan las micrografías de SEM y BSE de las cerámicas de BNT-BT dopadas con praseodimio y gadolinio. Se analizaron las muestras mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS).



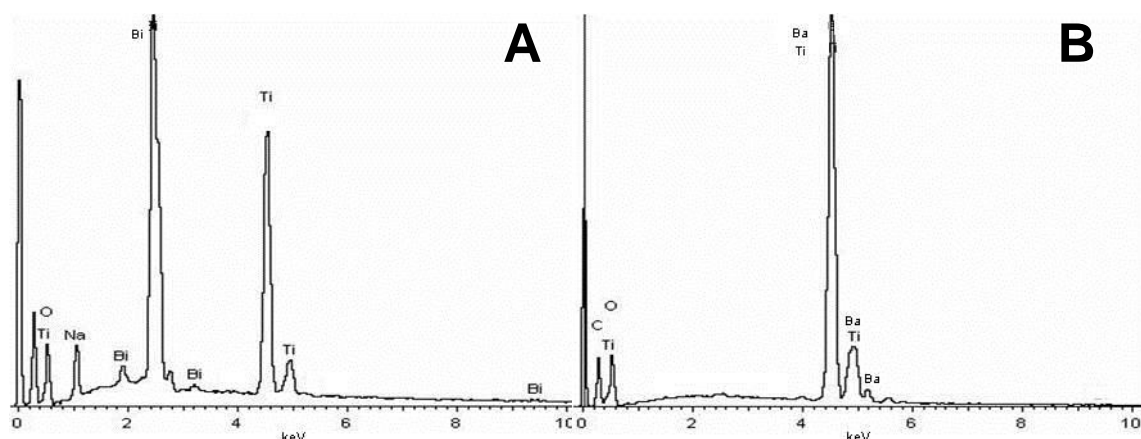


Figura 4.4.7 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT dopados con **a.** Pr 0,15 SEM **b.** Pr 0,15 BSE **c.** Gd 0,15 SEM **d.** Gd 0,15 BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **c.**

El análisis de los espectros EDS revela que los elementos detectados varían en función de las distintas zonas observadas en la Figura 4.4.7 a. y c. Mientras que la región A está formada por bismuto, sodio y titanio; la región marcada como B en la Figura 4.4.7 c. presenta mayoritariamente bario y titanio. La composición de las distintas zonas no varía en función del elemento lantánido introducido.

4.4.3 Propiedades dieléctricas

La evolución de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a 1 kHz para todas las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos se muestra en la Figura 4.4.8 a. y b.

Todas las cerámicas presentan el mismo comportamiento, una anomalía dieléctrica alrededor de 100-150 °C asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica (T_d), y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura asociada a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), donde la permitividad relativa alcanza su valor máximo. Los resultados de la evolución de la permitividad relativa, Figura 4.4.8 a., muestran como la temperatura que corresponde al máximo de permitividad, se desplaza a valores menores al dopar el BNT-BT con elementos lantánidos, mientras que la temperatura de despolarización (T_d), asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, se desplaza a valores mayores. Por lo tanto, en las cerámicas dopadas con elementos lantánidos

se consigue ampliar el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico. Finalmente, cabe mencionar un aumento de los valores de permitividad relativa en los materiales dopados.

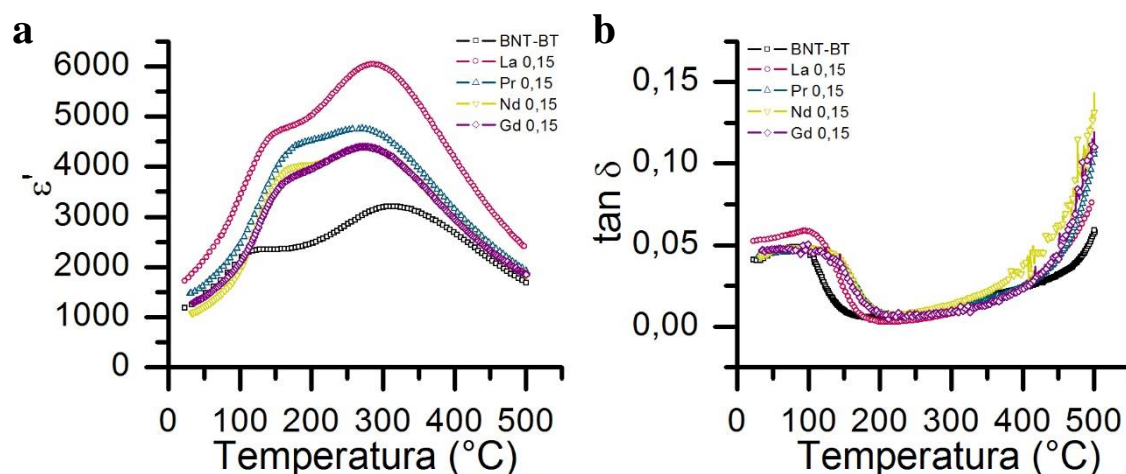


Figura 4.4.8 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con elementos lantánidos. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas.

En todos los casos, los valores de las pérdidas dieléctricas son bajos y se observa una ligera disminución de la $\tan \delta$ al aumentar la temperatura hasta alcanzar la T_m , donde las pérdidas dieléctricas aumentan, Figura 4.4.8 b.

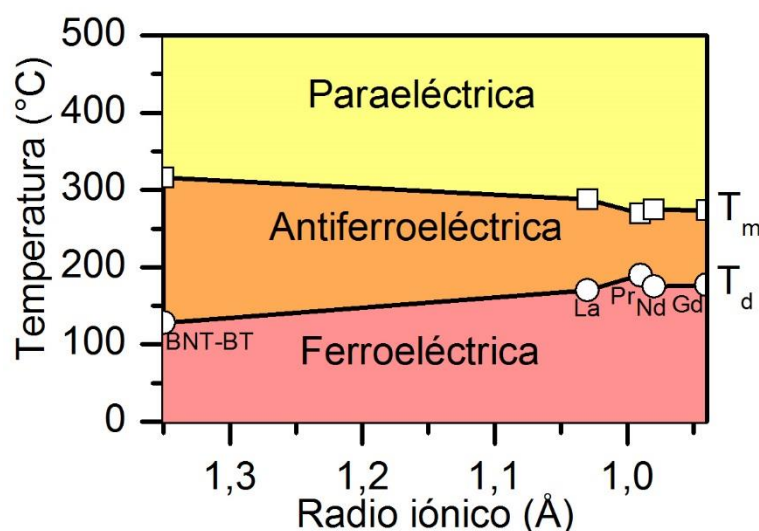


Figura 4.4.9 Evolución de la temperaturas de las anomalías dieléctricas asociadas a las transiciones de fase en función del radio iónico del elemento dopante.

En la Figura 4.4.9 se ha representado la evolución de la T_d y la T_m en función del radio iónico del lantánido introducido en la posición A de la perovskita, con la finalidad de apreciar con mayor detalle la influencia del

dopaje en las transiciones de fase. Así, se puede observar como la adición de distintos lantánidos en la estructura de la perovskita de BNT-BT desplaza ligeramente la T_d a mayor temperatura y la T_m a menor temperatura, y es prácticamente independiente del lantánido introducido.

Se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz), con la finalidad de obtener más información acerca de la anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica que presenta un carácter típico de una transición de fase difusa. En la Figura 4.4.10 a. se presenta, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos en el caso del BNT-BT Nd 0,15.

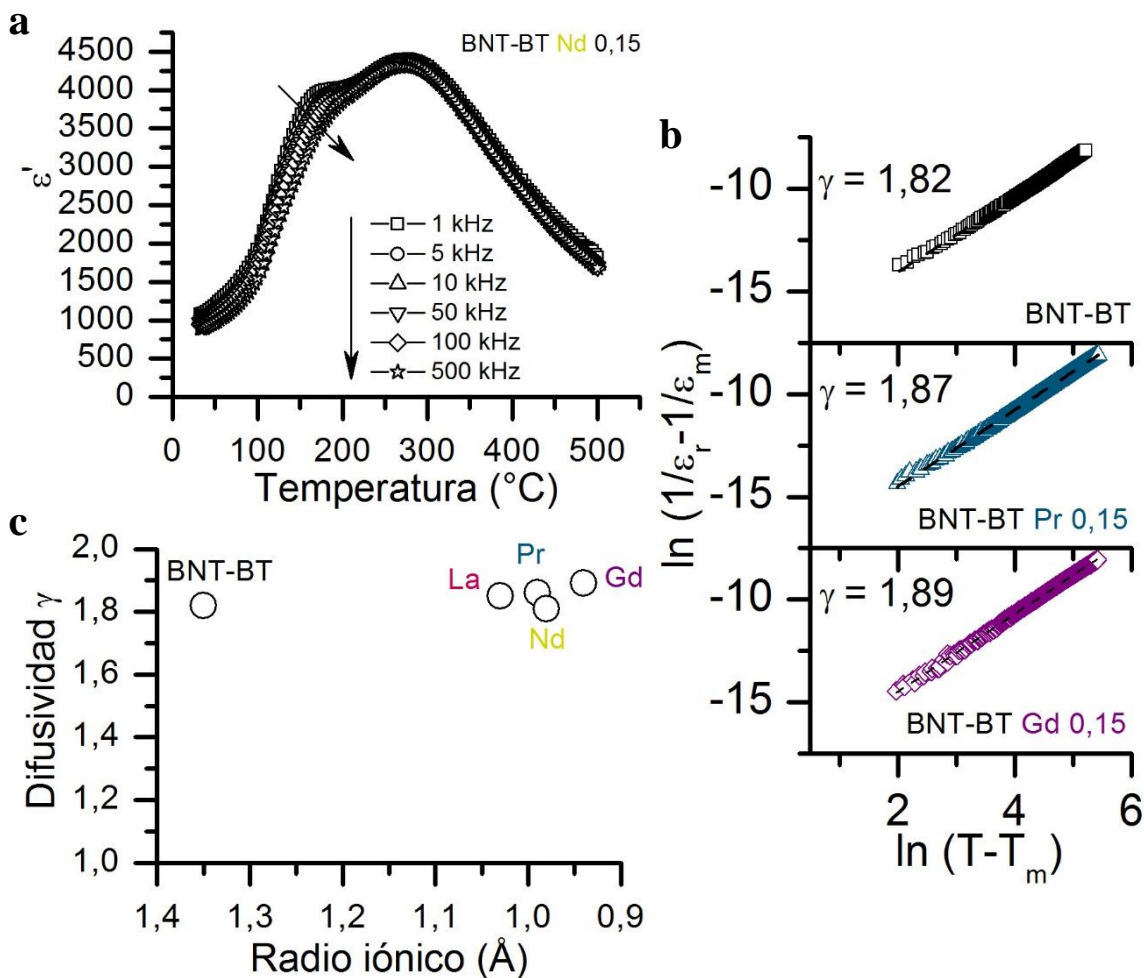


Figura 4.4.10 a. Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para el BNT-BT Nd 0,15. **b.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con elementos lantánidos, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. **c.** Evolución de la difusividad γ en función del radio iónico del lantánido introducido.

Para evaluar con mayor detalle la evolución de la difusividad, γ , de las cerámicas de BNT-BT dopadas se empleó la ley de Curie-Weiss modificada [101]. La Figura 4.4.10 b. muestra la representación de $\ln (1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln (T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos. Todas las cerámicas estudiadas se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de γ se determinaron a partir de la pendiente de la recta de los datos experimentales obtenidos mediante la Ley de Curie-Weiss modificada. Los resultados en función del elemento dopante se presentan en la Figura 4.4.10 c.

Para las cerámicas de BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos, los valores de difusividad son similares a los obtenidos para el caso del BNT-BT sin dopar, cercano a 2, lo que indica la obtención de una transición de fase completamente difusa. El ligero aumento del valor de γ al dopar puede deberse a un aumento de cierto desorden estructural provocado por la introducción de los diferentes Ln^{3+} en la estructura perovskita del BNT-BT y la consiguiente generación de vacantes catiónicas.

Las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos en función de la frecuencia, se muestran en la Figura 4.4.11 a. y b.

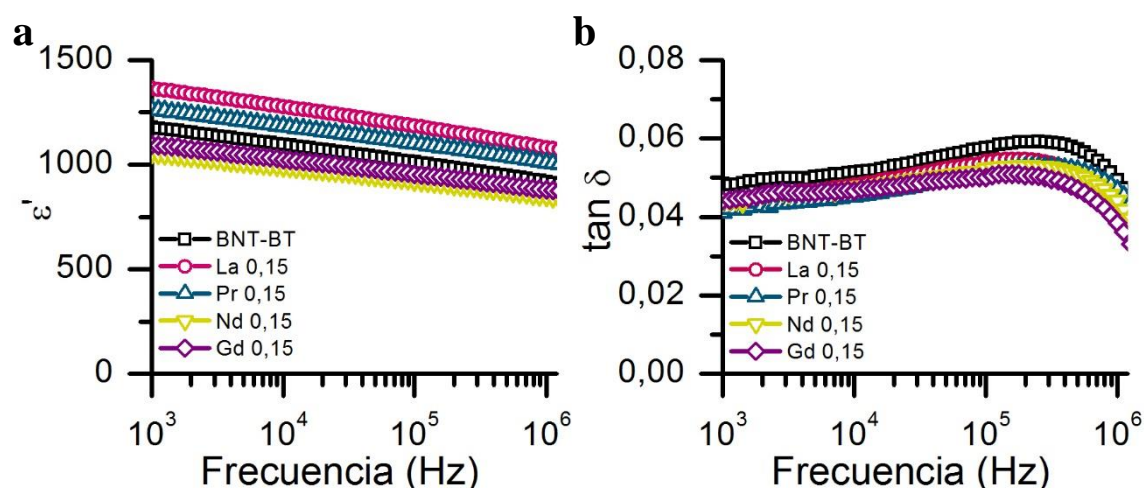


Figura 4.4.11 a. Permitividad relativa y **b.** pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos.

La adición de elementos lantánidos en las cerámicas de BNT-BT provoca un incremento de la permitividad relativa con respecto al BNT-BT sin

dopar en el caso de las cerámica dopadas con lantano y praseodimio. Por otra parte, los valores de las pérdidas dieléctricas disminuyen al introducir los diferentes elementos dopantes y el comportamiento es similar al del BNT-BT sin dopar, se observa un ligero aumento de las pérdidas dieléctricas con la frecuencia y disminuyen de manera brusca para valores de frecuencia elevados.

4.4.4 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

Los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT dopados con elementos lantánidos obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz se presentan en la Figura 4.4.12 a. En todos los casos, se obtuvieron los típicos ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

La Figura 4.4.12 b. y c. muestra la evolución de P_r y E_c en función del radio iónico del elemento dopante, respectivamente. A partir de los resultados obtenidos, se puede observar que el valor de la polarización remanente se dobla al introducir los distintos elementos lantánidos en la posición A de la perovskita de BNT-BT. Por otro lado, se aprecia un ligero aumento del campo coercitivo para las cerámicas de BNT-BT dopadas con Pr^{3+} , Nd^{3+} y Gd^{3+} con respecto al BNT-BT puro. El comportamiento observado en la cerámica dopada con lantano, un incremento de la polarización remanente y una disminución del campo coercitivo, está de acuerdo con el modelo de material ferroeléctrico blando, la generación de vacantes catiónicas generadas mediante el dopaje dator provoca que el movimiento de dominios y la inversión de la polarización se den con más facilidad, dando lugar a una mejora de las propiedades ferroeléctricas.

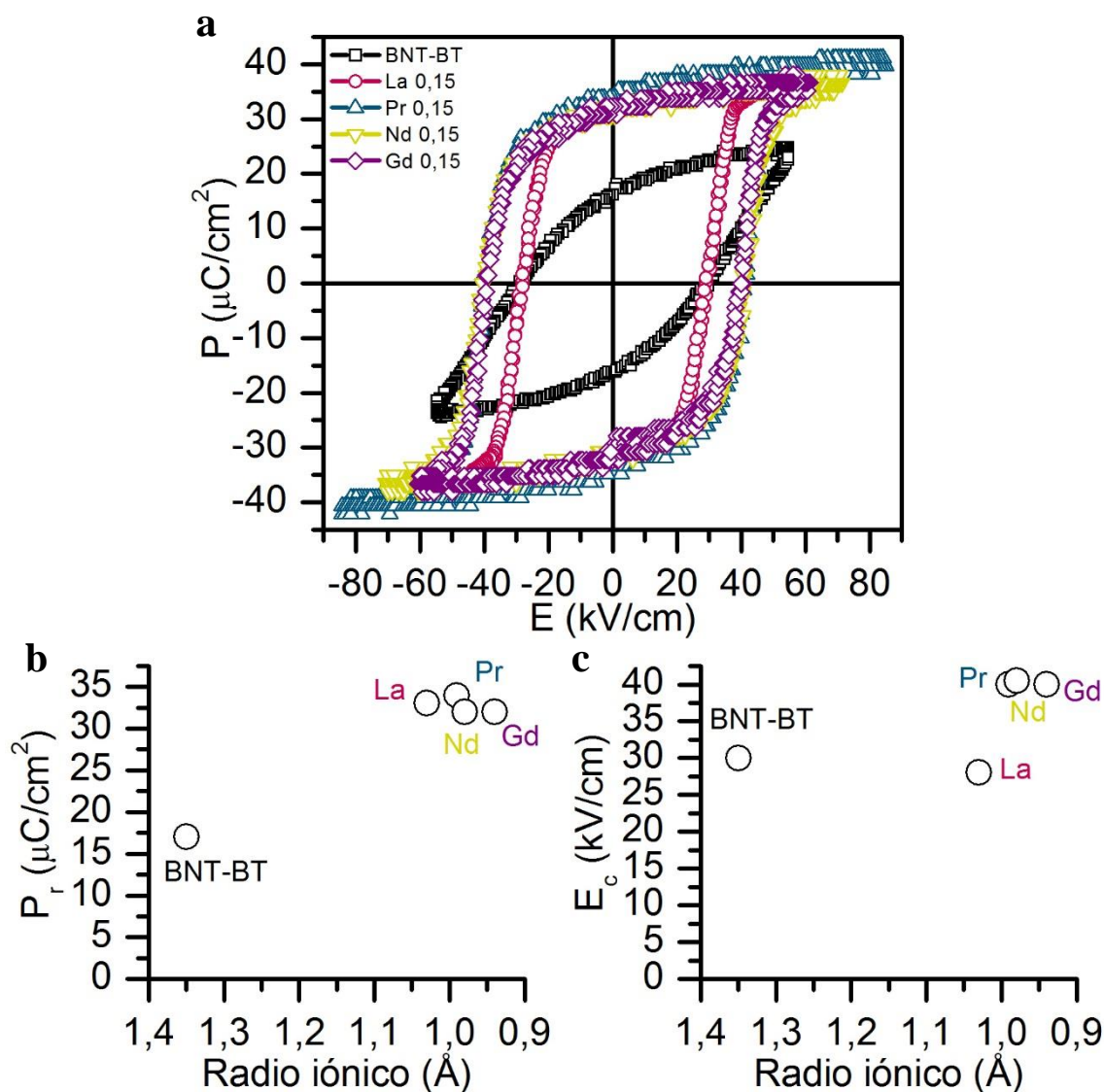


Figura 4.4.12 a. Ciclos de histéresis de las muestras de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos. **b.** Variación de la polarización remanente, P_r y **c.** del campo coercitivo E_c , en función del radio iónico del lantánido introducido.

La variación de la constante piezoeléctrica d_{33} (pC/N) para las cerámicas de BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos se presenta en la Figura 4.4.13.

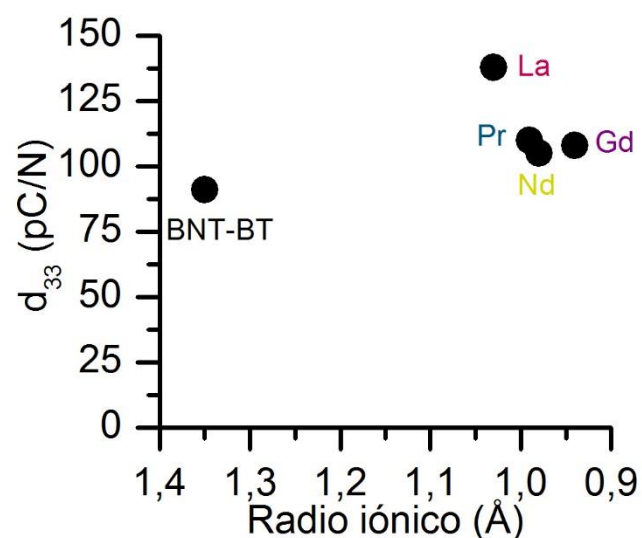


Figura 4.4.13 Evolución del coeficiente piezoeléctrico, d_{33} , de los materiales basados en BNT-BT dopados con elementos lantánidos, en función del radio iónico del lantánido introducido.

Los resultados muestran como al introducir en la posición A de la perovskita dopantes de tipo dador, las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas mejoran ligeramente. Asimismo, se aprecia una ligera tendencia en función del radio iónico del lantánido introducido, obteniéndose valores menores de d_{33} en las cerámicas dopadas con elementos lantánidos de radio iónico menor.

4.5 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT Ln 0,30

4.5.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X sobre polvo cristalino de las cerámicas con fórmula $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_{2y/3})\text{TiO}_3$ siendo $y = 0; 0,30$ y $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ y Gd (BNT-BT Ln 0,30), se muestran en la Figura 4.5.1. En todos los materiales preparados, se obtuvo una única fase.

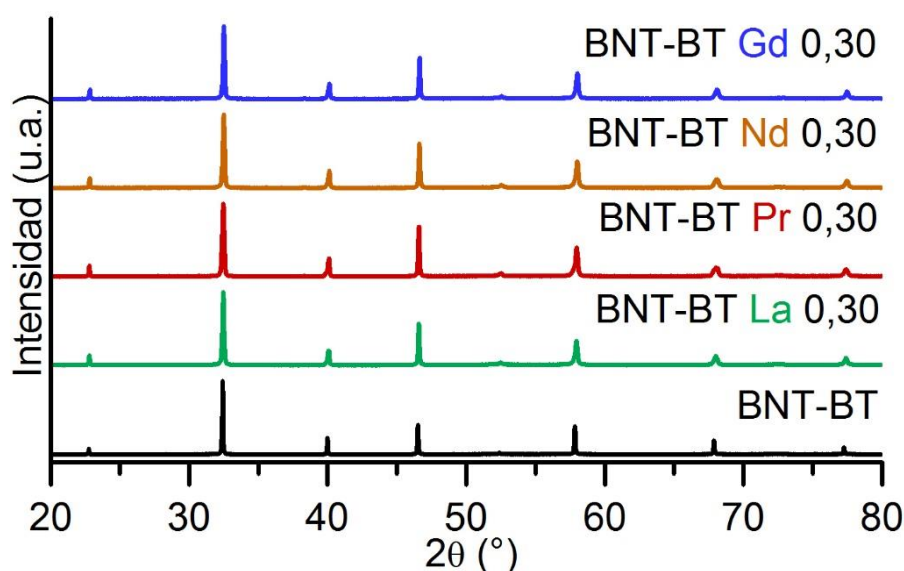


Figura 4.5.1 Diagramas de DRX de las cerámicas de BNT-BT Ln 0,30.

Un examen en detalle del máximo de difracción en el intervalo de 2θ entre $39,5-40,5^\circ$, Figura 4.5.2 a., muestra la presencia de dos máximos de difracción en el caso de las cerámicas dopadas con elementos lantánidos mientras que el máximo de difracción que se aprecia en el intervalo $46-47^\circ$ mantiene la simetría en todos los casos, Figura 4.5.2 b. Estos hechos, ponen de manifiesto la formación de una estructura romboédrica con grupo espacial $R3c$ para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos. Por lo tanto, al introducir una mayor cantidad de dopante no se modifica la estructura del material.

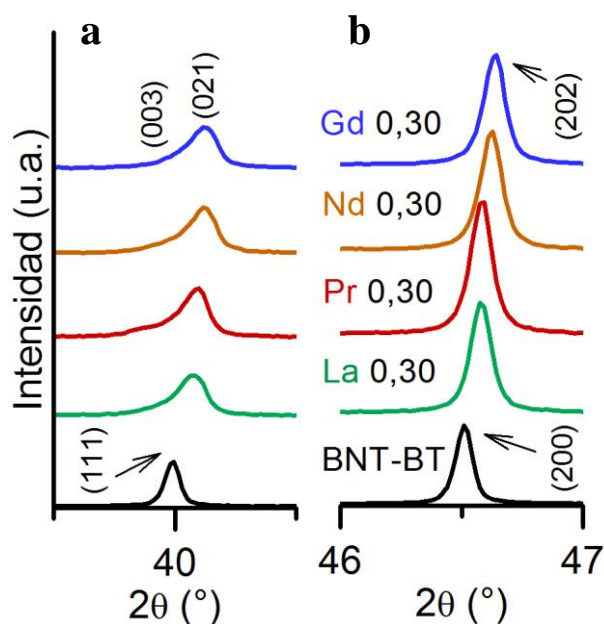


Figura 4.5.2 a. Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **b.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Un análisis más detallado de los diagramas de difracción obtenido en cada caso, se observa un desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos mayores con respecto al BNT-BT sin dopar. Este hecho, junto con la obtención de una única fase, puede deberse a la introducción de los diferentes lantánidos dentro de la estructura del BNT-BT, disminuyendo ligeramente el tamaño de celda consistente con la incorporación de un catión de menor radio iónico. Los lantánidos presentan un radio iónico inferior al del bario, elemento al que sustituyen en la red del BNT-BT.

El análisis detallado de los diagramas de difracción de rayos X se llevó a cabo mediante un ajuste Rietveld con el objetivo de determinar los parámetros y el volumen de celda y establecer la asignación de los índices de Miller, utilizando *FullProf* [77]. Se ajustaron los diagramas a una estructura pseudocúbica y grupo espacial $Pm\bar{3}m$ en el caso del BNT-BT sin dopar y a una estructura romboédrica con grupo espacial $R3c$ para las cerámicas dopadas. Los resultados de los ajustes para todas las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantánidos se presentan en la Tabla 4.5.1.

Tabla 4.5.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste para las cerámicas de BNT-BT Ln 0,30.

	Sistema cristalino	Parámetros de celda		V (Å ³)	R _p (%)	χ ²
		a (Å)	c (Å)			
BNT-BT	Pseudocúbico	3,9021(8)	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
La 0,30	Romboédrico	5,5119(4)	13,4744(5)	354,52(7)	17,40	2,89
Pr 0,30	Romboédrico	5,5012(0)	13,5282(8)	354,55(9)	17,00	2,43
Nd 0,30	Romboédrico	5,4992(6)	13,5165(1)	354,00(0)	16,30	2,15
Gd 0,30	Romboédrico	5,4997(0)	13,5097(1)	353,87(9)	16,50	2,08

Al analizar la evolución de los parámetros de celda de las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantánidos, se puede apreciar una ligera variación tanto en el parámetro a como en el c en función del elemento dopante, lo que conlleva una disminución del volumen de celda, consistente con la incorporación de un catión en la posición A de la perovskita que presenta un radio iónico menor.

Estos resultados comparados con los obtenidos en las cerámicas de BNT-BT Ln 0,15 muestran una disminución del volumen de celda mayor, lo que confirma la introducción de una cantidad mayor de dopante en la estructura del BNT-BT.

Espectroscopia Raman

Los modos de vibración Raman de las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos se presentan en la Figura 4.5.3, donde se pueden observar los principales modos de vibración asociados al BNT-BT. Los espectros están compuestos por bandas anchas que aparecen en 100-200 cm⁻¹ (A), 200-400 cm⁻¹ (B), 450-650 cm⁻¹ (C) y 750-900 cm⁻¹ (D). Los modos de vibración Raman confirman que las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos presentan una estructura cristalina de tipo perovskita.

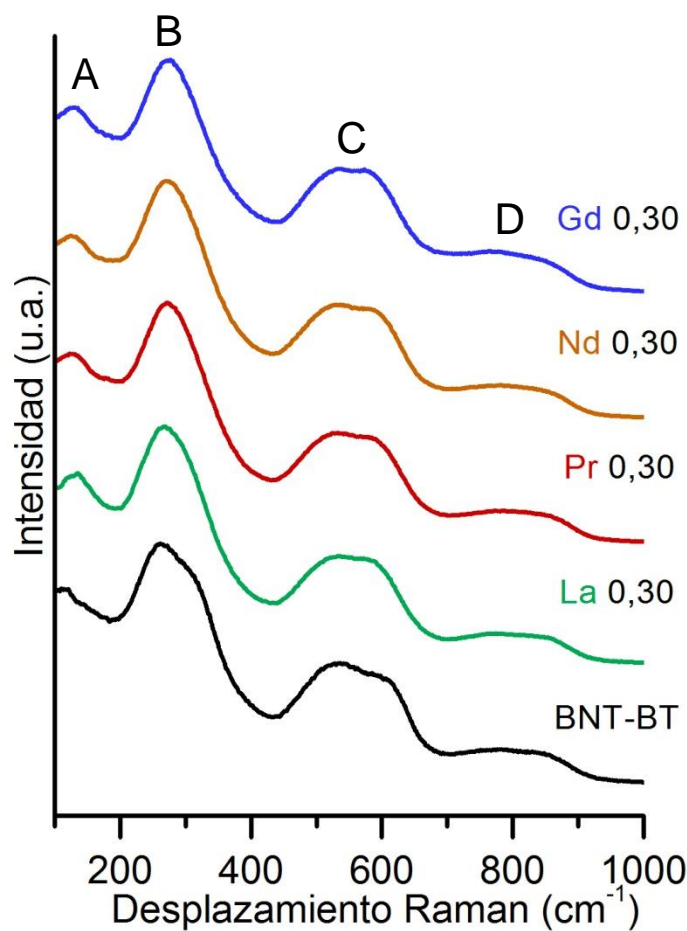


Figura 4.5.3 Espectros Raman de las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos.

Los espectros de las diferentes cerámicas no muestran variaciones significativas a simple vista en función del elemento lantánido introducido. La deconvolución de los modos de vibración para cada material se llevó a cabo para estudiar en detalle los resultados obtenidos, tal y como se muestra en la Figura 4.5.4 a-e.

La banda que aparece en la región del espectro entre 100 cm^{-1} y 200 cm^{-1} presenta un ligero desplazamiento hacia mayor frecuencia para todas las cerámicas de BNT-BT dopadas. La creación de distorsiones en la posición A de la perovskita al sustituir un catión por otro con un radio menor en la red del BNT-BT puede ser la causa de este desplazamiento. No se aprecia una tendencia clara en función del radio iónico del lantánido introducido. Así, la espectroscopia Raman confirma, junto con la difracción de rayos X, la introducción de los elementos dopantes en la posición A de la perovskita.

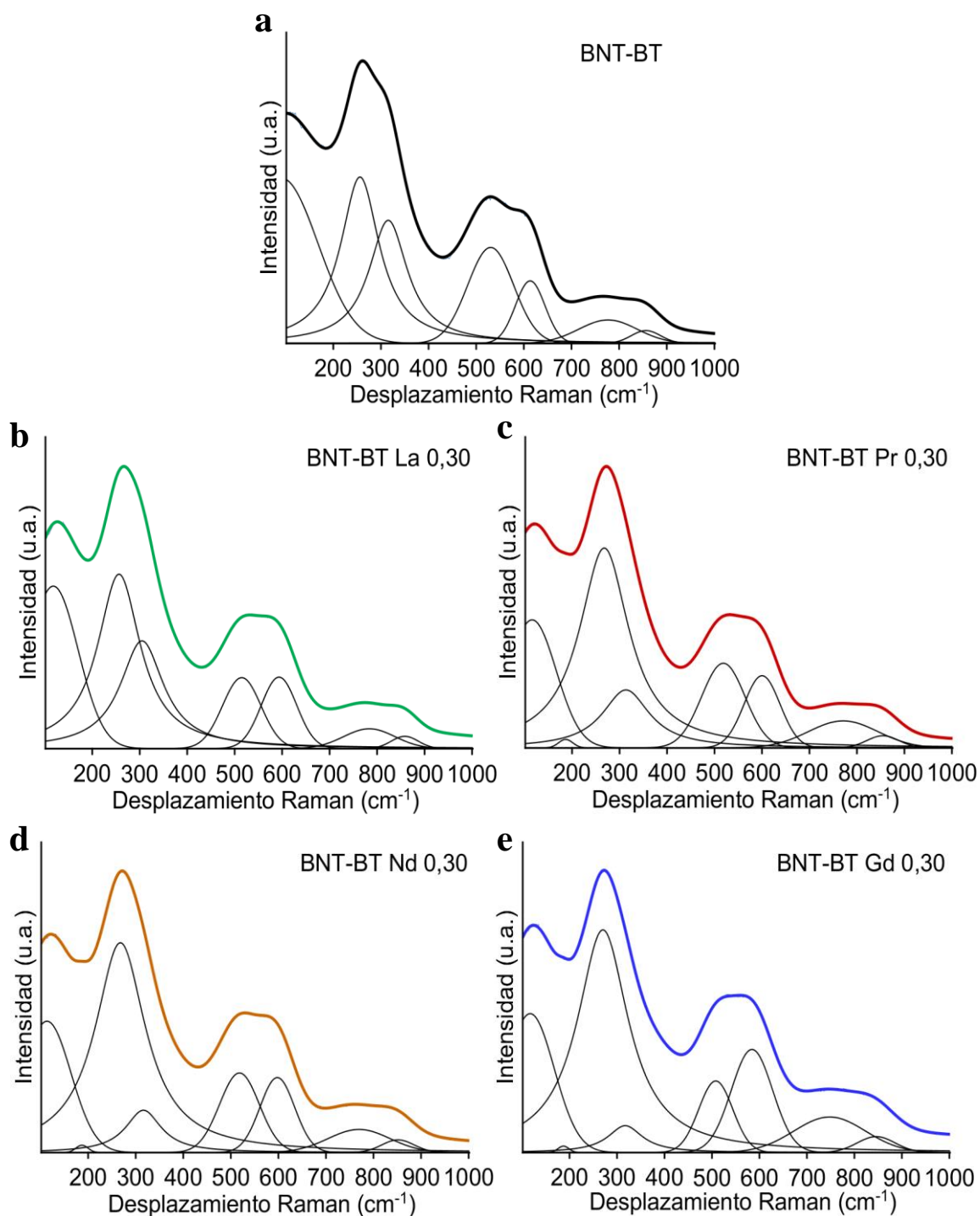


Figura 4.5.4 Espectros Raman de **a.** BNT-BT **b.** BNT-BT La 0,30 **c.** BNT-BT Pr 0,30 **d.** BNT-BT Nd 0,30 **e.** BNT-BT Gd 0,30. La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

Como en el caso de las cerámicas de BNT-BT Ln 0,15, se puede observar la aparición de una banda poco intensa situada a $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ que podría asociarse al desdoblamiento del modo correspondiente a la vibración A-O

que puede verse modificado por la incorporación de cationes con radio iónico menor.

Si analizamos la región entre $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ podemos observar como la banda asociada a las vibraciones Ti-O de los octaedros TiO_6 varía en función del lantánido introducido. A medida que el radio iónico del lantánido disminuye, el desdoblamiento de la banda va disminuyendo, obteniéndose una diferencia de intensidades más evidente en el caso de la cerámica dopada con gadolinio. Esta banda puede presentar algunos cambios en la forma debido a la incorporación de un catión con un radio menor y una concentración superior, distorsionando la inclinación de los octaedros TiO_6 .

4.5.2 Análisis microestructural

Las micrografías SEM de las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos se presentan en la Figura 4.5.5 a-e. Las imágenes no muestran diferencias significativas respecto al BNT-BT sin dopar. La microestructura de las muestras presenta granos con forma redondeada y un ligero aumento, así como una distribución poco homogénea, del tamaño de grano.

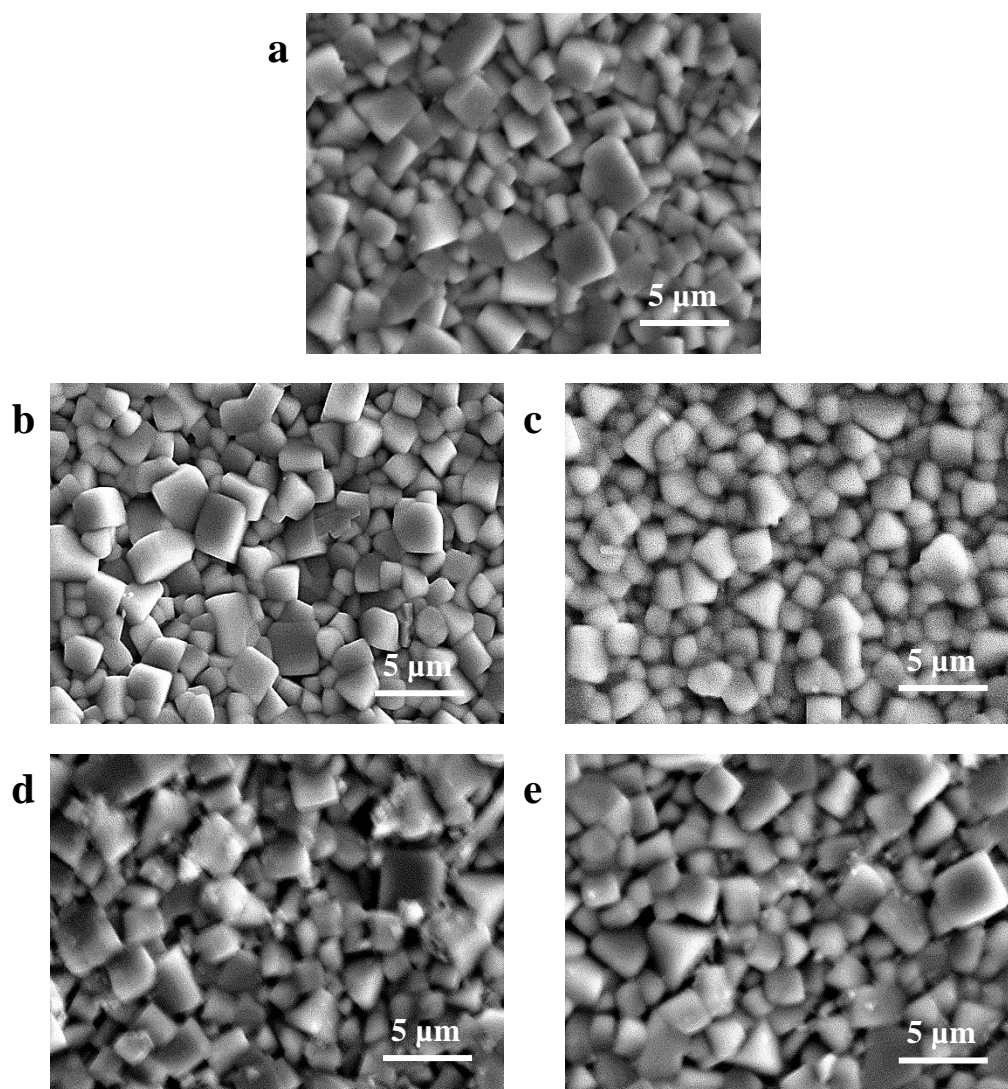


Figura 4.5.5 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT **a.** sin dopar, y dopados con **b.** La 0,30, **c.** Pr 0,30, **d.** Nd 0,30 y **e.** Gd 0,30.

Se analizaron, mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 4.5.6. En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

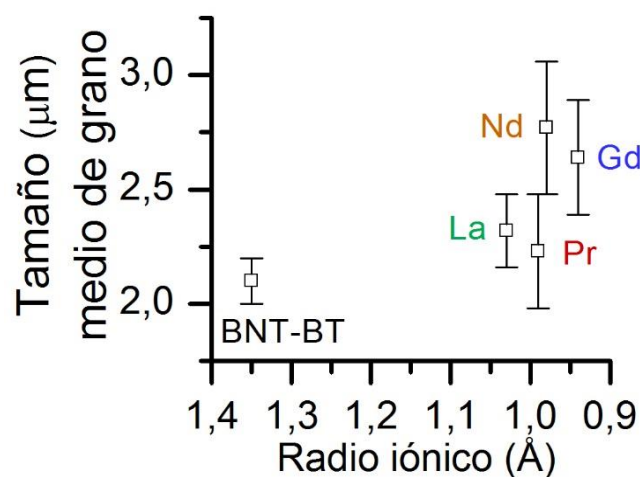


Figura 4.5.6 Evolución del tamaño de grano medio en función del radio iónico del elemento dopante.

Así, se puede apreciar como el dopaje con elementos lantánidos con una concentración mayor, favorecen el crecimiento cristalino, sin embargo, no se aprecia una tendencia clara en función del radio iónico del lantánido introducido. Tal y como se ha comentado anteriormente, el crecimiento cristalino puede asociarse a la creación de vacantes en la posición A de la perovskita debido a la incorporación de los diferentes lantánidos en sustitución del bario. La presencia de vacantes en la posición A favorece el transporte de masa durante la sinterización, promoviendo el crecimiento de grano con el dopaje [135].

Tal y como se ha mostrado en las composiciones presentadas en secciones anteriores, en las cerámicas dopadas con una mayor concentración de elementos lantánidos, se observan zonas con morfologías y composiciones diferentes. A modo de ejemplo, en la Figura 4.5.7 a-d se presentan las micrografías SEM y BSE dopadas con neodimio y gadolinio. Se analizaron las diferentes zonas mediante EDS.

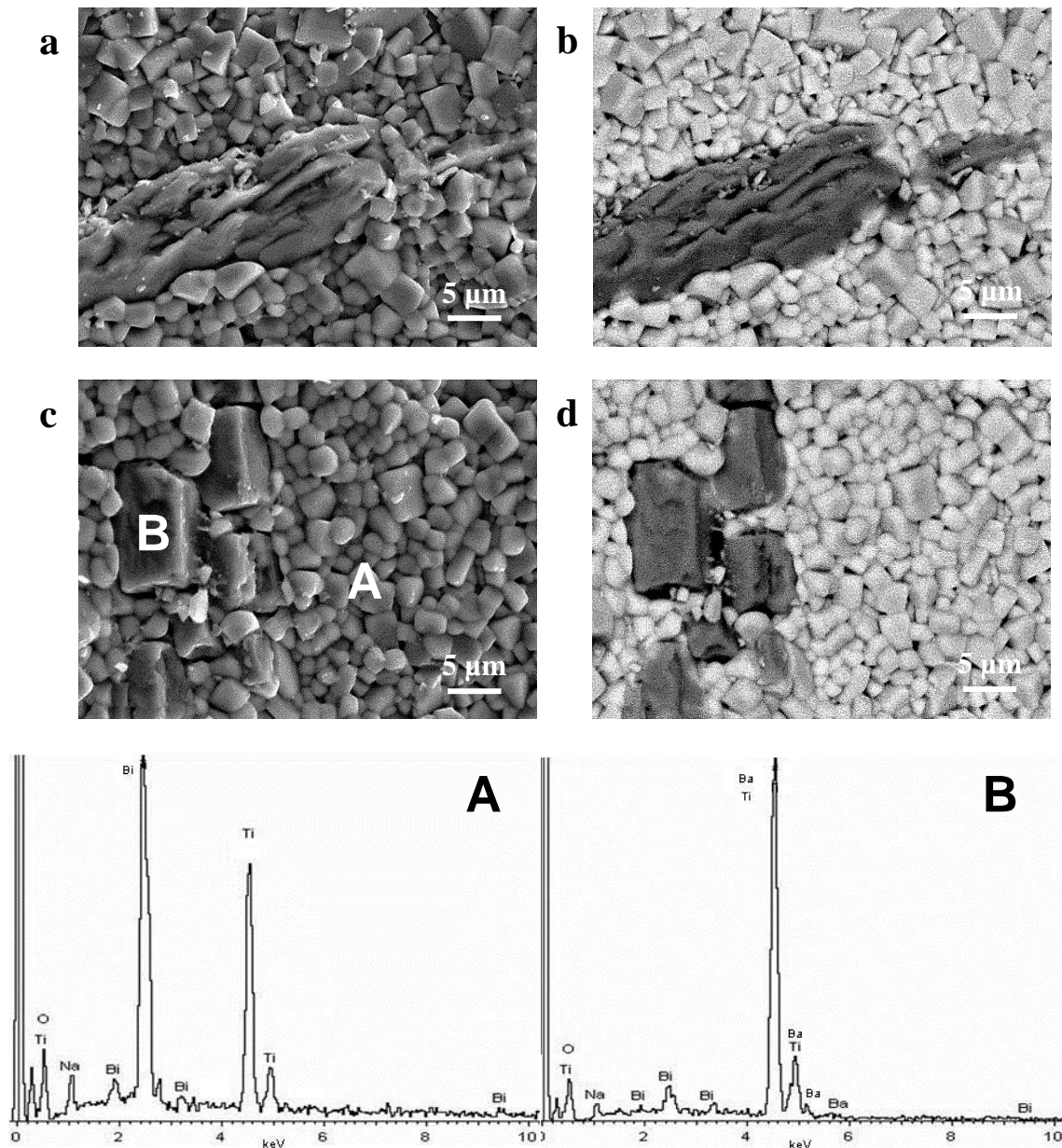


Figura 4.5.7 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT dopados con **a.** Nd 0,30 SEM **b.** Nd 0,30 BSE **c.** Gd 0,30 SEM **d.** Gd 0,30 BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **a.**

Los resultados de los análisis llevados a cabo mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X evidencian una variación de elementos en función de las distintas regiones observadas. Por lo tanto, las cerámicas presentan zonas mayoritarias formadas por bismuto, sodio y titanio (zona A); la región minoritaria, marcada como B, rica en bario y titanio, muestra una morfología muy distinta a la que presenta la región A.

4.5.3 Propiedades dieléctricas

En la Figura 4.5.8 a. y b. se presenta la variación de la permitividad relativa y de las pérdidas dieléctricas con la temperatura a 1 kHz para las diferentes composiciones, respectivamente.

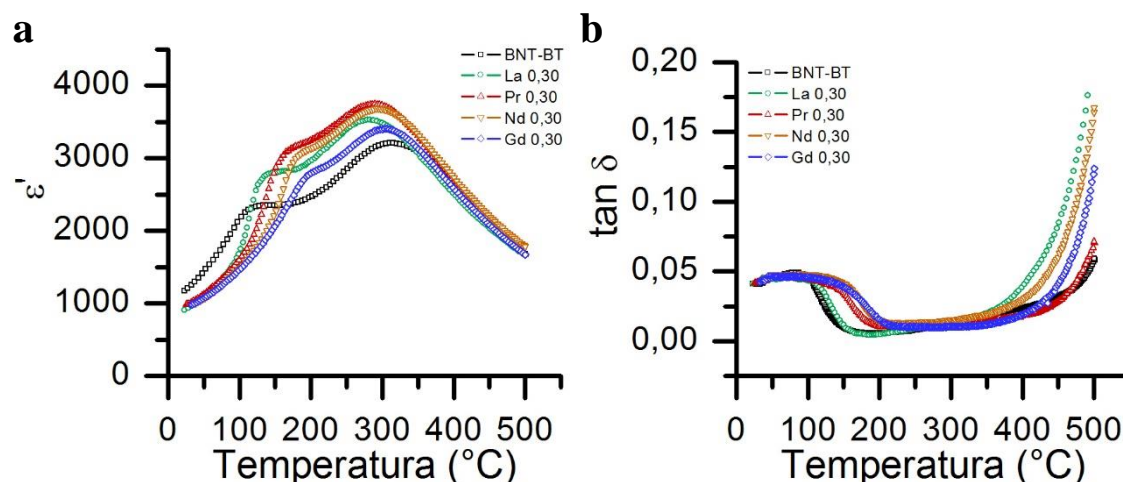


Figura 4.5.8 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con elementos lantánidos. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas.

Todas las cerámicas presentan el mismo comportamiento, una anomalía dieléctrica entre 100 °C y 200 °C, asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica y que se relaciona con la temperatura de despolarización (T_d), y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura, alrededor de 300 °C, que corresponde a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), donde la permitividad relativa alcanza su valor máximo. En la Figura 4.5.8 a. se muestran los resultados de la evolución de la permitividad relativa donde se observa un desplazamiento de la transición de fase correspondiente al máximo de permitividad (T_m) a menor temperatura al dopar el BNT-BT con elementos lantánidos. Por otro lado, la temperatura asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica se desplaza a mayores temperaturas, ampliando así el intervalo de temperaturas en el que las cerámicas se comportan como un material ferroeléctrico. Finalmente, cabe destacar un aumento del valor máximo de la permitividad relativa en todos los casos respecto al BNT-BT sin dopar.

Las pérdidas dieléctricas se mantienen con valores bajos en un intervalo de temperaturas amplio hasta temperaturas alrededor de la T_m y superiores, Figura 4.5.8 b.

En la Figura 4.5.9 se ha representado la evolución de la T_d y la T_m en función del radio iónico del elemento lantánido introducido en la posición A de la perovskita. Así, se puede observar como la adición de distintos lantánidos en la estructura de la perovskita de BNT-BT desplaza ligeramente la T_d a mayor temperatura y la T_m a menor temperatura. Se aprecia una ligera tendencia en función del radio iónico del lantánido introducido, las dos transiciones de fase se desplazan a mayores temperaturas a medida que el radio del lantánido va disminuyendo.

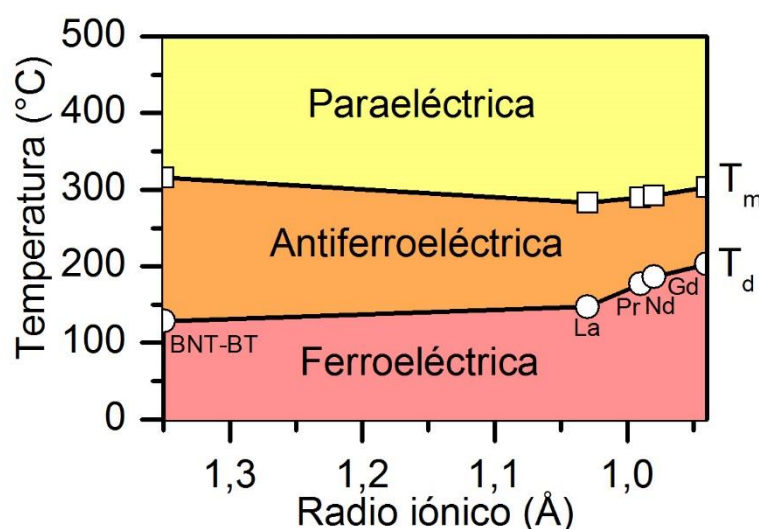


Figura 4.5.9 Evolución de la temperaturas de las anomalías dieléctricas asociadas a las transiciones de fase en función del radio iónico del elemento dopante.

Con el objetivo de caracterizar la dispersión dieléctrica y la difusividad de la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica de las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantánidos, se llevó a cabo un estudio del comportamiento de la ley de Curie-Weiss. En primer lugar, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz) para todas las muestras, con la finalidad de apreciar con mayor detalle las características de dicha transición.

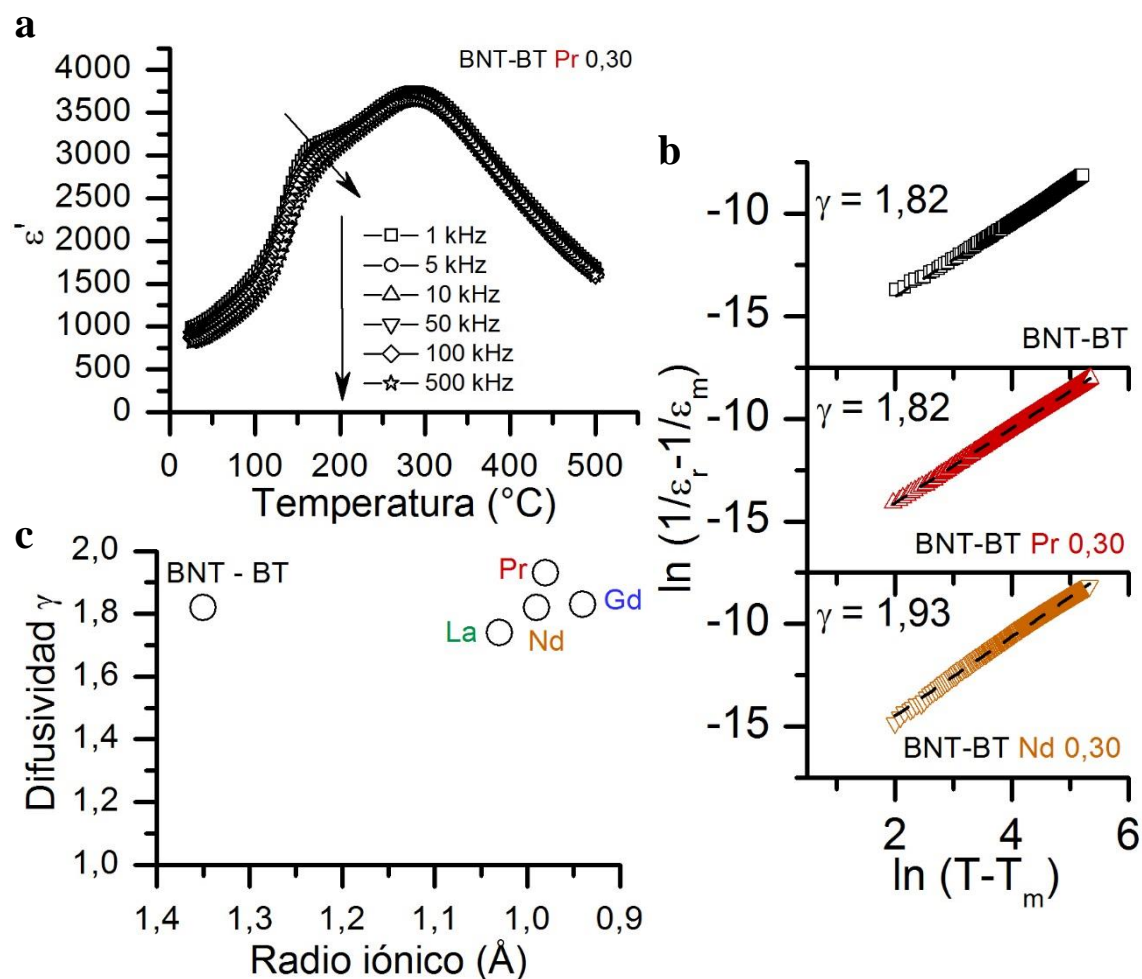


Figura 4.5.10 a. Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para el BNT-BT Pr 0,30. **b.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con elementos lantánidos, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. **c.** Evolución de la difusividad γ en función del radio iónico del lantánido introducido.

En la Figura 4.5.10 a., se presenta, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para la cerámica de BNT-BT Pr 0,30, donde se aprecia claramente como la permitividad relativa presenta una fuerte dependencia de la frecuencia alrededor y por debajo de la T_d , comportamiento típico de una transición de fase de tipo relaxor. Por otro lado, el máximo de permitividad es bastante ancho e independiente de la frecuencia, comportamiento típico de una transición de fase de tipo difusa. Se observó el mismo comportamiento para todas las cerámicas preparadas. Tal y como se ha comentado anteriormente, este hecho podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura. En el caso de las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos

lantánidos podría ser debido a la generación de desorden composicional provocado por la ocupación aleatoria de los átomos de Ln^{3+} en la posición A de la perovskita de BNT-BT.

Para evaluar con mayor detalle la evolución de la difusividad, γ , de las cerámicas de BNT-BT dopadas se empleó la ley de Curie-Weiss modificada [101]. La Figura 4.5.10 b. muestra la representación de $\ln (1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln (T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos. Todas las cerámicas estudiadas se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de γ se determinaron a partir de la pendiente de la recta de los datos experimentales obtenidos mediante la Ley de Curie-Weiss modificada. Los resultados en función del elemento dopante se presentan en la Figura 4.5.10 c.

Para las cerámicas de BNT-BT sin dopar y dopadas con distintos elementos lantánidos, los valores de difusividad son cercanos a 2, lo que indica la aparición de una transición de fase de tipo difusa “completa”. En la cerámica de BNT-BT sin dopar, el valor de γ es de 1,82. Al dopar el valor de difusividad aumenta ligeramente para el caso del BNT-BT dopado con neodimio, alcanzando unos valores de $\gamma = 1,93$. En cambio, para las cerámicas de BNT-BT dopadas con praseodimio y gadolinio, los valores de difusividad son cercanos al obtenido para el BNT-BT sin dopar.

Las propiedades dieléctricas, en función de la frecuencia, a temperatura ambiente para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con elementos lantánidos se presentan en la Figura 4.5.11 a. y b.

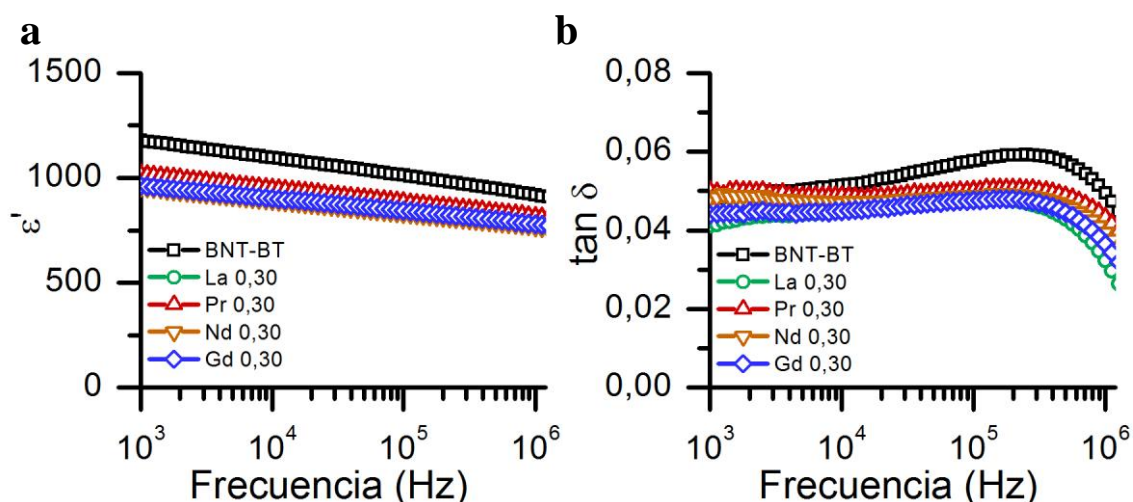


Figura 4.5.11 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la frecuencia para la cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con elementos lantánidos. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) en función de la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantánidos.

La adición de elementos lantánidos con una concentración mayor en el BNT-BT provoca una disminución de la permitividad relativa con respecto al BNT-BT sin dopar, Figura 4.5.11 a. En cambio, los valores de las pérdidas dieléctricas se mantienen constantes o disminuyen ligeramente al introducir los dopantes a frecuencias bajas respecto al BNT-BT sin dopar, Figura 4.5.11 b. Los valores bajos se mantienen constantes en un intervalo amplio de frecuencias disminuyendo bruscamente a frecuencias elevadas.

4.5.4 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 4.5.12 a. muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT obtenidos a temperatura ambiente y a 1 Hz. En todos los casos, se obtuvieron los típicos ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico. La Figura 4.5.12 b. y c. muestra la evolución de P_r y E_c en función del radio iónico del elemento dopante. En ambos casos se observa una evolución similar, un aumento de ambos parámetros al dopar el BNT-BT.

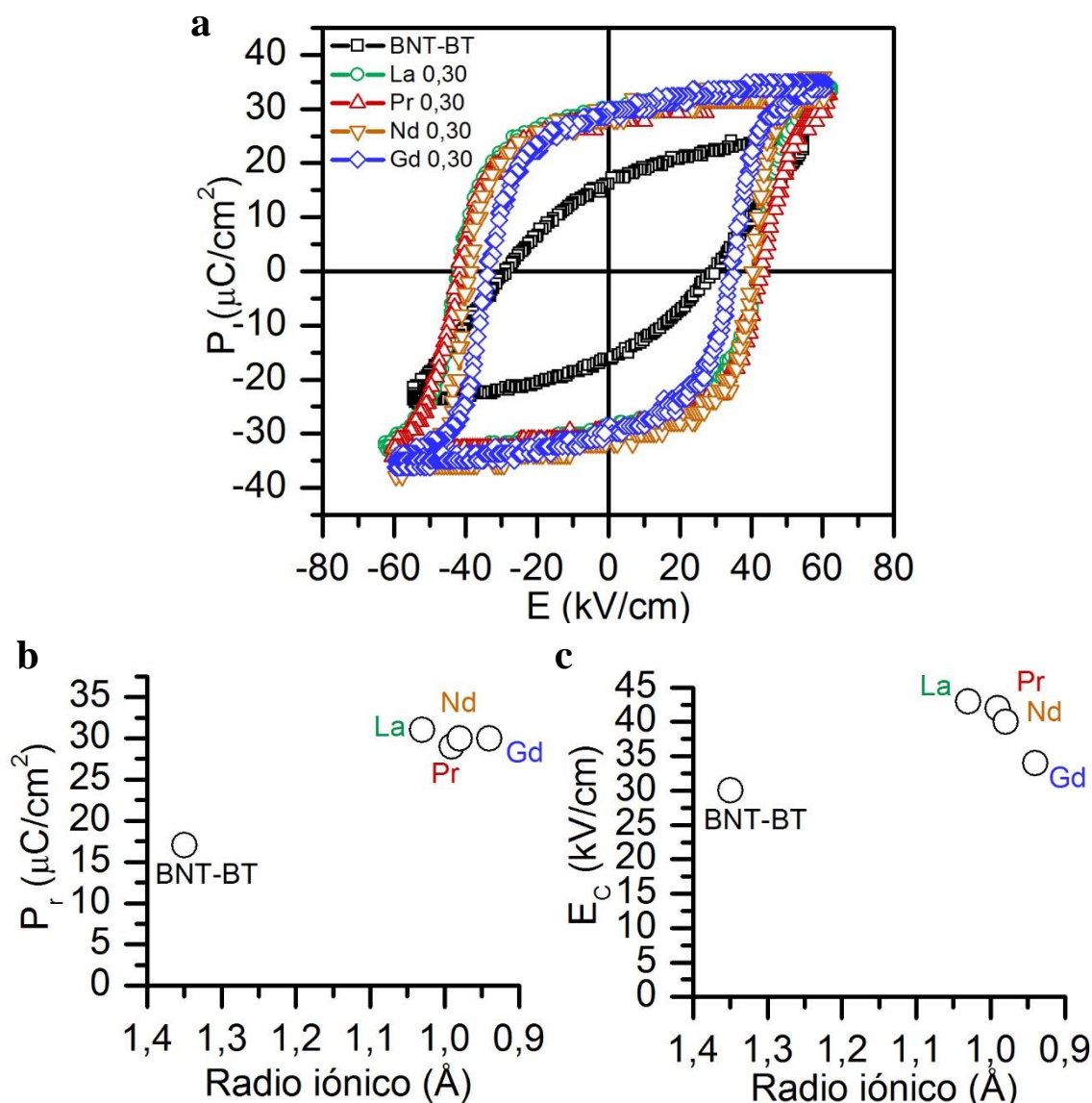


Figura 4.5.12 a. Ciclos de histéresis de las muestras BNT-BT Ln 0,30. b. Variación de la polarización remanente, P_r , y c. del campo coercitivo, E_c , en función del radio iónico del lantánido introducido.

Los resultados obtenidos muestran un aumento significativo de la polarización remanente al dopar en la posición A de la perovskita de BNT-BT con elementos lantánidos. Así, para las cerámicas dopadas se duplica el valor de la P_r con respecto al BNT-BT sin dopar. Al aumentar el contenido del lantánido en la estructura, el valor de la polarización remanente de los materiales es ligeramente inferior. Por otro lado, se aprecia un ligero aumento del campo coercitivo en el caso de las cerámicas de BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos con respecto al BNT-BT sin dopar.

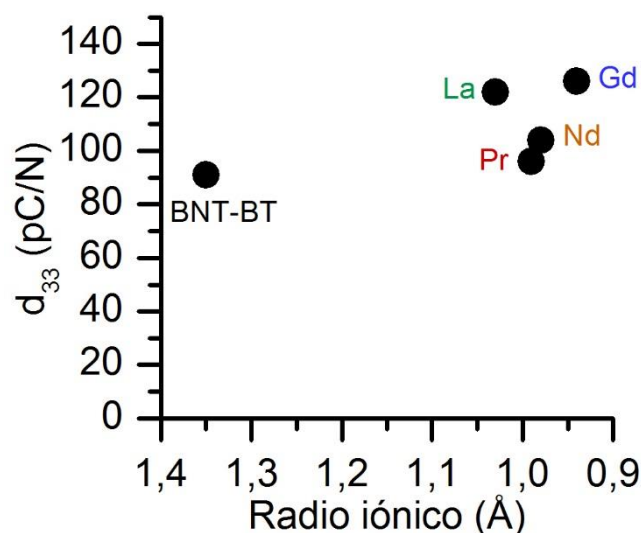


Figura 4.5.13 Evolución del coeficiente piezoeléctrico d_{33} de los materiales basados en BNT-BT dopados con elementos lantánidos, en función del radio iónico del elemento dopante.

Se analizaron también las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas de BNT-BT dopadas. En la Figura 4.5.13 se presenta la variación del coeficiente piezoeléctrico d_{33} para las cerámicas de BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos.

En todos los casos se observa el mismo comportamiento, es decir, al introducir en la posición A de la perovskita dopantes de tipo dador, las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas mejoran. Sin embargo, no se aprecia una tendencia clara en función del radio iónico del lantánido introducido puesto que las cerámicas que presentan valores más elevados del coeficiente piezoeléctrico son aquellas dopadas con lantano y gadolinio.

4.6 Resumen

En este capítulo se ha estudiado la adición de dopantes de tipo dador en la estructura perovskita de cerámicas basadas en el titanato de bismuto y sodio - titanato de bario y la consiguiente creación de vacantes catiónicas. En primer lugar, se ha analizado el efecto del tipo de dopaje mediante la sustitución de Ba^{2+} por La^{3+} y la adición de una cantidad de La_2O_3 . En segundo lugar, se ha estudiado el efecto de la concentración de La^{3+} , así como el efecto de la introducción de distintos elementos lantánidos. Tanto el tipo de dopaje como la concentración y el tipo de dopante influyen de una manera significativa en las propiedades eléctricas del material, y a su vez modifican la estructura y microestructura.

En el caso del tipo de dopaje, se obtuvieron cerámicas sin la presencia de fases secundarias y se observaron cambios estructurales tal y como muestran los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Al analizar la microestructura de las cerámicas preparadas, se han observado cambios notables en el tamaño de grano. La creación de vacantes catiónicas al incorporar el La^{3+} favorece el transporte de masa promoviendo el crecimiento de grano. No obstante, al añadir un % de La_2O_3 mayor, se inhibe el aumento de tamaño de grano debido a la concentración de exceso de iones La^{3+} cerca de los límites de grano, disminuyendo la movilidad de las fronteras de grano que debilita el transporte de masa.

Tanto las propiedades dieléctricas como ferroeléctricas y piezoeléctricas mejoran en el caso de la cerámica en la que se ha sustituido el bario por lantano. La permitividad relativa aumenta de manera significativa a lo largo de todo el intervalo de temperaturas y la transición ferroeléctrica-antiferroeléctrica se desplaza a mayores temperaturas, ampliando así el intervalo de comportamiento ferroeléctrico del material. Se observa un notable incremento tanto del valor del coeficiente piezoeléctrico como de la polarización remanente mientras el campo coercitivo permanece prácticamente constante.

En vista de estos resultados, se prepararon cerámicas siguiendo el mismo tipo de dopaje con distintas concentraciones de La^{3+} y distintos elementos lantánidos.

La estructura obtenida para las diferentes cerámicas varía en función del contenido de lantano. Para concentraciones $y \leq 0,30$, se obtuvo simetría romboédrica del mismo modo que en las cerámicas dopadas con distintos lantánidos. En el caso de las cerámicas con una concentración más elevada de lantano, se mantiene la estructura pseudocúbica que presenta el BNT-BT sin dopar.

Tanto la concentración de La^{3+} , como el tipo de lantánido introducido modifican de una manera significativa el tamaño de grano de la cerámica obtenida. Así, a medida que aumenta la concentración de lantano, y en la mayoría de casos al dopar con distintos lantánidos, se observa un incremento del tamaño de grano. Este efecto es mucho más acusado al aumentar la concentración de lantano, llegándose a obtener cerámicas con un tamaño de grano superior a las 3 μm .

El análisis del comportamiento dieléctrico de las cerámicas preparadas denota una mayor influencia de la concentración de dopaje que del tipo de lantánido introducido. Asimismo, al aumentar el contenido de lantano, se aprecia un notable descenso del valor de la permitividad relativa así como un aumento de las pérdidas dieléctricas en la temperatura del máximo de permitividad y una disminución de la difusividad de la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica. En todos los casos, independientemente de la concentración de dopaje y del lantánido introducido, se observa un aumento de la temperatura asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, ampliando así el comportamiento como material ferroeléctrico. Tanto el aumento de la concentración de lantano, como la introducción de distintos elementos lantánidos, disminuyen de una manera notable las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia a temperatura ambiente.

Las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas preparadas mediante un dopaje de tipo dador presentan variaciones significativas más notables en la modificación de la concentración de

lantano. Por un lado, un bajo contenido de lantano provoca un ligero aumento tanto de la polarización remanente, como de las propiedades piezoeléctricas del material. En cambio, para altas concentraciones de dopaje, los ciclos de histéresis estrechos obtenidos indican la pérdida del carácter ferroeléctrico. Por otro lado, las cerámicas dopadas con distintos elementos lantánidos presentan un aumento significativo, tanto de la polarización remanente como del coeficiente piezoeléctrico.

Las cerámicas de BNT-BT dopadas con lantano presentan una buena estabilidad de la respuesta dieléctrica cuando se aplica un campo eléctrico. Para altas concentraciones de lantano, el coeficiente Rayleigh es menor al del BNT-BT sin dopar, lo que supone una menor tasa de incremento de la permitividad en función del campo eléctrico y por tanto, una mayor estabilidad.

Finalmente, tal y como se ha podido comprobar, el dopaje de tipo dador en las cerámicas basadas en el $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ depende tanto del tipo de dopaje y dopante como de la concentración de dopante. El dopaje no sólo tiene un efecto en la estructura del material, sino que, de manera significativa influye en las propiedades funcionales, lo que nos permite modular las propiedades simplemente variando la composición.

Capítulo 5

Dopaje con lantánidos de radio iónico pequeño

5.1 Introducción

La modificación composicional de las cerámicas mediante el dopaje de tipo aceptor, es decir, la sustitución por un ion de menor número de oxidación, ha dado lugar a modificaciones en el comportamiento eléctrico de los materiales. A menudo, dopajes de tipo aceptor suelen endurecer el material, debido a la generación de vacantes de oxígeno y la consiguiente formación de defectos complejos [140]. Estos defectos actúan como anclajes que dificultan el movimiento de las paredes de dominio, y son los responsables de la reducción de las pérdidas dieléctricas y la estabilización de las propiedades ferroeléctricas del material [17].

En este sentido, y de la misma forma que en el caso del PZT, se han llevado a cabo numerosos estudios de cerámicas basadas en BNT-BT dopadas en la posición B en sustitución del titanio por hafnio [46], zirconio [141]–[143], cobalto [144], disprosio [145] o niobio [146], los cuales modifican las propiedades funcionales del material.

Sin embargo, poco se sabe de la introducción de elementos lantánidos de radio pequeño en cerámicas basadas en BNT-BT. En el caso de los materiales basados en el PZT es sabido, por los estudios cristalográficos

llevados a cabo, que la sustitución por iones de tierras raras de radio iónico pequeño tiende a ocurrir en la posición B de la perovskita [147]–[149].

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en la caracterización, estructural, microestructural, dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de los materiales basados en el BNT-BT, dopado con elementos lantánidos de radio iónico pequeño en la posición B de la perovskita. Se evalúan tanto el efecto de la concentración como el tamaño del elemento introducido. En primer lugar, se inicia el estudio variando la concentración de iterbio para así determinar la solubilidad de los lantánidos de radio pequeño en la posición B de la perovskita y poder evaluar posteriormente el efecto del tamaño del lantánido.

5.2 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con iterbio

5.2.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

Se prepararon cerámicas dopadas con iterbio con fórmula $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}(\text{Ti}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ con $y = 0; 0,01; 0,02$ (BNT-BT Yb y). El análisis estructural de los compuestos se realizó mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino. En la Figura 5.2.1 a. se representan los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas preparadas. En todos los casos, se obtuvo una única fase tipo perovskita.

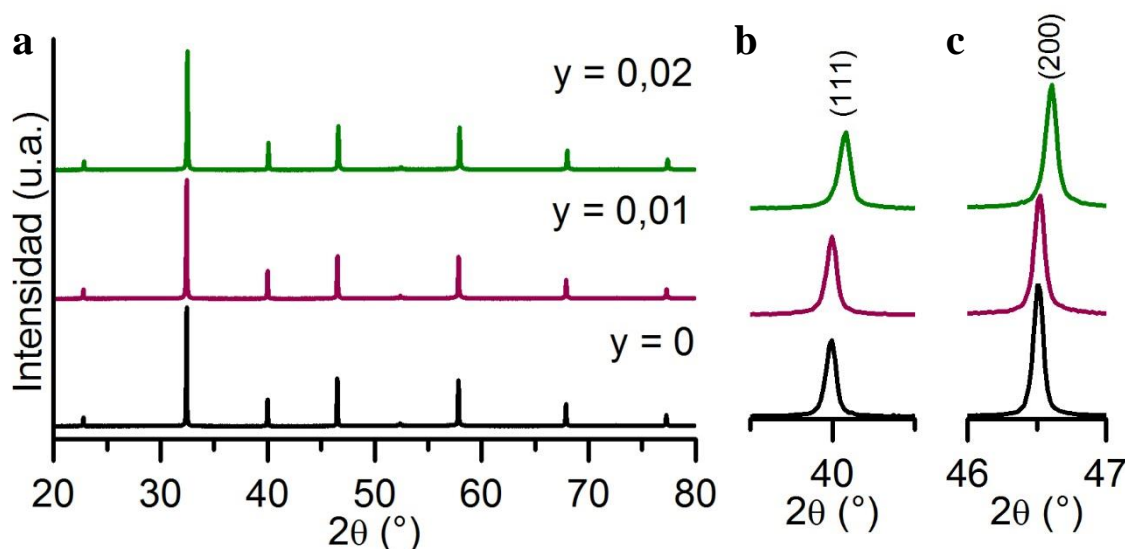


Figura 5.2.1 a. Diagramas de DRX de las cerámicas dopadas con iterbio. **b.** Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **c.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Un examen en detalle de los resultados obtenidos en el intervalo $39,5\text{-}40,5^\circ$ y $46\text{-}47^\circ$, 2θ , muestra un único máximo de difracción en las dos regiones del diagrama, Figura 5.2.1 b. y c. Por lo tanto, los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas dopadas con iterbio ponen de manifiesto la formación de una fase cristalina con simetría pseudocúbica y grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

Los diagramas de difracción muestran un claro desplazamiento de los máximos de difracción a mayores ángulos para una concentración $y = 0,02$ respecto al BNT-BT sin dopar. Este hecho puede verse con mayor detalle en la Figura 5.2.1 b. y c.

Al introducir el Yb^{3+} en la posición B de la perovskita, cabría esperar un aumento del volumen de celda y un desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos menores, dado que el radio iónico del Yb^{3+} (0,87 Å) es significativamente superior al radio iónico del Ti^{4+} (0,61 Å) [76]. En cambio, si se introduce en la posición A de la perovskita, cabría esperar que el volumen de celda disminuyera y los máximos de difracción se desplazarían a ángulos mayores, ya que el radio iónico del Yb^{3+} es inferior al radio iónico de los elementos que presenta el BNT-BT en la posición A de la perovskita, Na^+ (1,02 Å), Bi^{3+} (1,03 Å), o Ba^{2+} (1,35 Å) [76].

Con la finalidad de confirmar la ocupación del iterbio en la posición A de la estructura del BNT-BT Yb 0,02, se analizó el diagrama de difracción de rayos X mediante un ajuste Rietveld suponiendo la introducción del iterbio en esta posición. Se determinaron los parámetros de celda, el volumen y se establecieron los índices de Miller utilizando el conjunto de software *FullProf* [77]. El ajuste se realizó teniendo en cuenta una estructura pseudocúbica y grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Los resultados y el ajuste realizado se presentan en la Tabla 2.2.1 y en la Figura 5.2.2, respectivamente.

Tabla 5.2.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste para la cerámica de BNT-BT Yb 0,02.

y	Sistema cristalino	Parámetros de celda a (Å)	V (Å ³)	R _p (%)	χ^2
0	Pseudocúbico	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
0,02	Pseudocúbico	3,8982(6)	59,24(0)	10,80	1,85

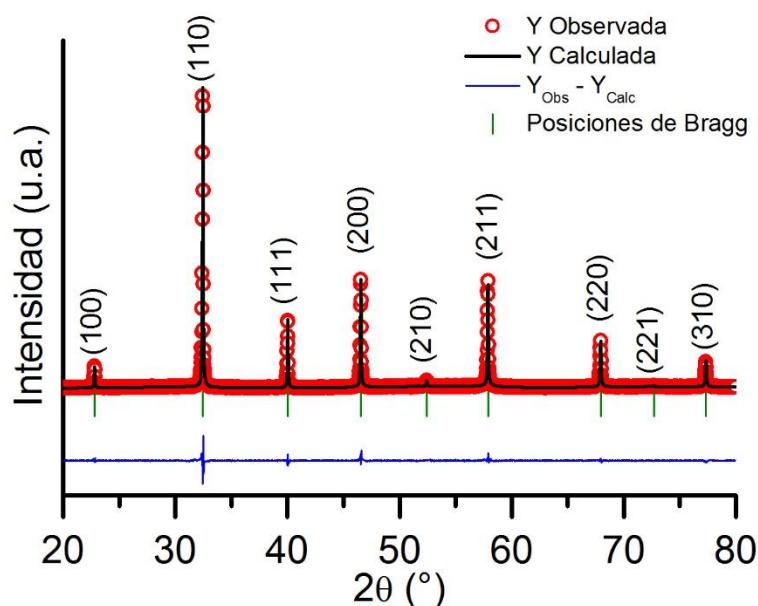


Figura 5.2.2 Diagrama observado, calculado y diferencia de la difracción de rayos X para el compuesto BNT-BT Yb 0,02.

De los resultados obtenidos se puede establecer que en la cerámica cuando la concentración de iterbio es $y = 0,02$, el volumen de celda disminuye y, por lo tanto, cabría esperar que el elemento dopante entre en la posición A de la perovskita. Resultados similares se han descrito en la bibliografía en sistemas libres de plomo dopados con iterbio [150].

En el caso de la cerámica de BNT-BT Yb 0,01, en la Figura 5.2.1 b. y c., no se observa casi desplazamiento de los máximos de difracción respecto al BNT-BT sin dopar. Por lo tanto, este hecho podría sugerir la sustitución del iterbio tanto en la posición B como en la posición A de la perovskita. Con el objetivo de corroborar esta hipótesis, se realizó un ajuste Rietveld suponiendo la ocupación del iterbio en la posición A, en la posición A y B y finalmente, en la posición B. Los resultados obtenidos de los ajustes se muestran en la Tabla 5.2.2.

Tabla 5.2.2 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste para la cerámica de BNT-BT Yb 0,01.

y	Sistema cristalino	Parámetros de celda a (Å)	V (Å ³)	R _p (%)	χ ²
0	Pseudocúbico	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
0,01 A	Pseudocúbico	3,9006(6)	59,34(9)	17,50	8,71
0,01 A y B	Pseudocúbico	3,9003(2)	59,33(4)	11,20	1,91
0,01 B	Pseudocúbico	3,9007(3)	59,35(2)	13,50	6,59

Los resultados obtenidos muestran unos parámetros y volumen de celda parecidos para los diferentes ajustes realizados y menores a los obtenidos para el BNT-BT sin dopar. No obstante, se obtuvieron unas mejores variables de ajuste para la cerámica dopada con iterbio considerando la sustitución en ambas posiciones de la perovskita. Así, estos resultados confirman la hipótesis planteada y justifican el comportamiento observado en los máximos de difracción para este material.

Tal y como muestra la bibliografía, los iones de tierras raras con tamaño medio presentan un comportamiento anfótero en cerámicas basadas en BaTiO₃ y BNT-BT [151], [145], por ejemplo, se comportan como un aceptor cuando se sustituyen en la posición del titanio y como un dador cuando la sustitución se produce en la posición del bario. Las propiedades eléctricas del BaTiO₃ se ven influenciadas considerablemente por este hecho. También es sabido que las condiciones termodinámicas, tales como la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de sinterización y la temperatura, juegan un papel importante en la distribución de los elementos de tierras raras con comportamiento anfótero en las posiciones A o B del BaTiO₃ [152], [153]. Si se tienen en cuenta los factores de tolerancia en cerámicas basadas en BaTiO₃, los iones de tierras raras (R³⁺) pequeños ($r(R^{3+}) \leq 0,87 \text{ Å}$) tienden a ocupar las posiciones B mientras que los iones grandes ($r(R^{3+}) \geq 0,94 \text{ Å}$) ocupan las posiciones A de la perovskita, las tierras raras con un radio iónico intermedio pueden ocupar ambas posiciones. En el caso del iterbio, el radio iónico es relativamente pequeño y por lo tanto principalmente ocuparía la posición B, sin embargo, se ha

observado cierto grado de anfotericidad en cerámicas basadas en BaTiO_3 [153], hecho que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo.

Espectroscopia Raman

Los modos de vibración Raman de las cerámicas de BNT-BT dopadas con iterbio se presentan en la Figura 5.2.3, donde se pueden observar los principales modos de vibración asociados a la perovskita de BNT-BT. Los espectros están compuestos por bandas anchas que aparecen en $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ (A), $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (B), $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (C) y $750\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (D).

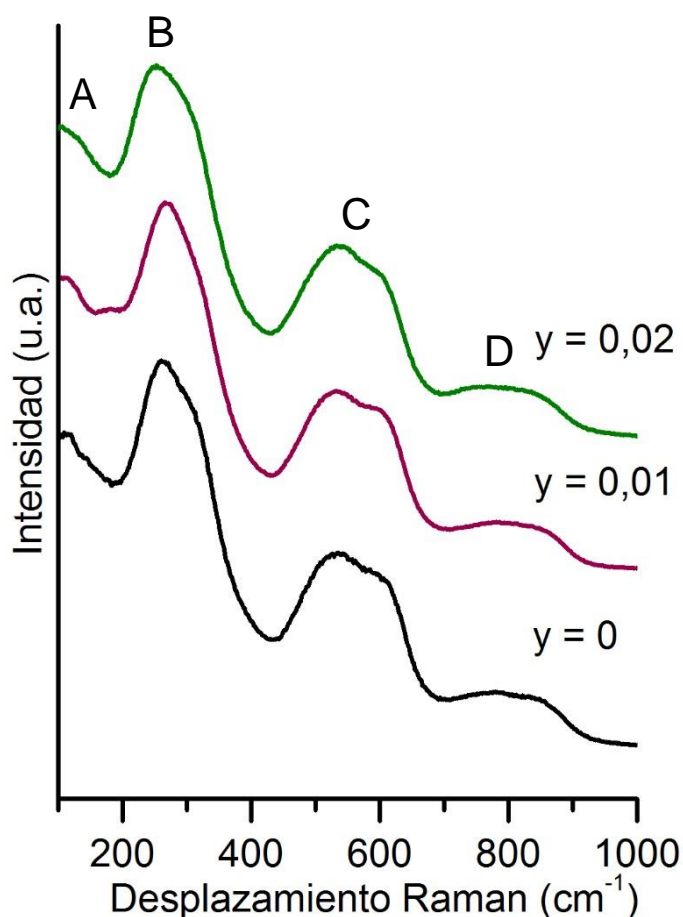


Figura 5.2.3 Espectros Raman de los materiales cerámicos BNT-BT Yb y.

Los modos de vibración Raman confirman que las cerámicas de BNT-BT dopadas con iterbio presentan una estructura cristalina de tipo perovskita. La forma de las bandas varía ligeramente en función de la concentración de iterbio añadido.

Para estudiar en detalle los resultados obtenidos, en la Figura 5.2.4 a-c se muestra la deconvolución de los modos de vibración de las cerámicas de BNT-BT sin dopar y dopadas con iterbio.

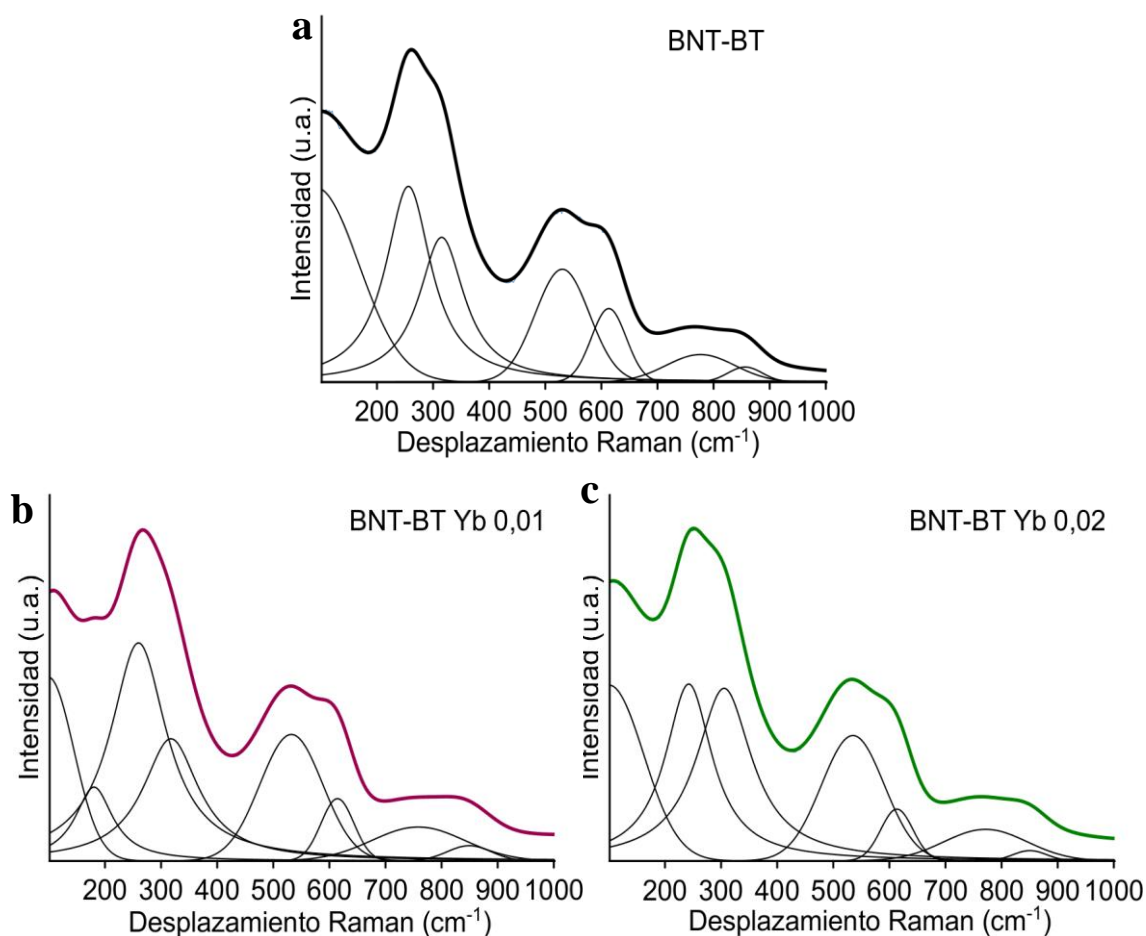


Figura 5.2.4 Espectros Raman de **a.** BNT-BT **b.** BNT-BT Yb 0,01 y **c.** BNT-BT Yb 0,02. La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

En primer lugar, se observa la aparición de una banda a 200 cm⁻¹ en el caso de la cerámica de BNT-BT Yb 0,01 que se corresponde con el desdoblamiento del modo asociado a la vibración A-O que puede verse modificado por la incorporación de cationes con radio iónico menor. Este hecho confirmaría los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

Entre 200-400 cm⁻¹ se aprecia como la forma de la banda asociada a las vibraciones Ti-O varía en función de la concentración de iterbio. Así, al aumentar el contenido de iterbio, el desdoblamiento se hace más evidente. Aunque las cerámicas presentan la misma estructura, las diferencias observadas en los espectros Raman confirman que la entrada del iterbio en

la estructura produce efectos diferentes en los modos de vibración que podrían relacionarse con la ocupación del elemento dopante en las diferentes posiciones de la estructura.

5.2.2 Análisis microestructural

Las micrografías SEM de las cerámicas de BNT-BT dopadas con iterbio se presentan en la Figura 5.2.5 a-c. Las micrografías no muestran una variación significativa de la morfología al dopar con iterbio, se aprecia la misma morfología cuboidal del BNT-BT sin dopar.

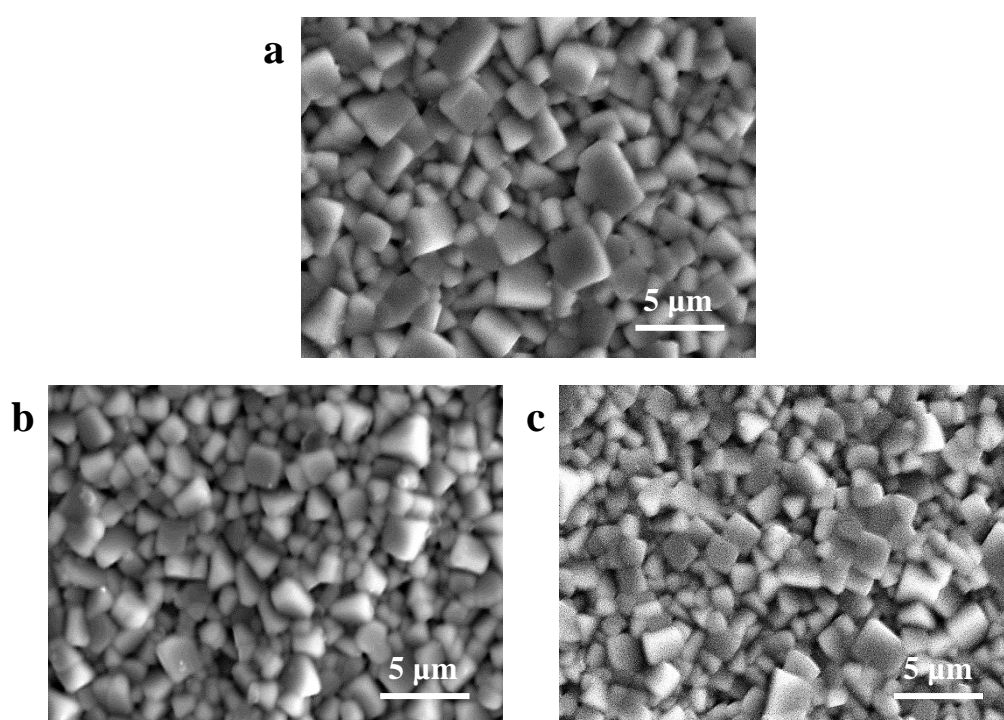


Figura 5.2.5 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT **a.** sin dopar, y dopados con iterbio **b.** $y = 0,01$ y **c.** $y = 0,02$.

Se analizaron, mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 5.2.6. En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio. Se puede apreciar como la adición de iterbio modifica ligeramente el tamaño medio de grano y el incremento de la concentración de iterbio parece inhibir el crecimiento de grano. Este efecto se ha observado también en cerámicas de BNT-BT dopadas con Dy_2O_3 [139], [145]. En este sentido, la inhibición del crecimiento de grano en cerámicas en BNT-BT puede venir determinada por la acumulación del

elemento dopante en el borde de grano, disminuyendo la movilidad de los límites de grano y, por lo tanto, su crecimiento [136], [137].

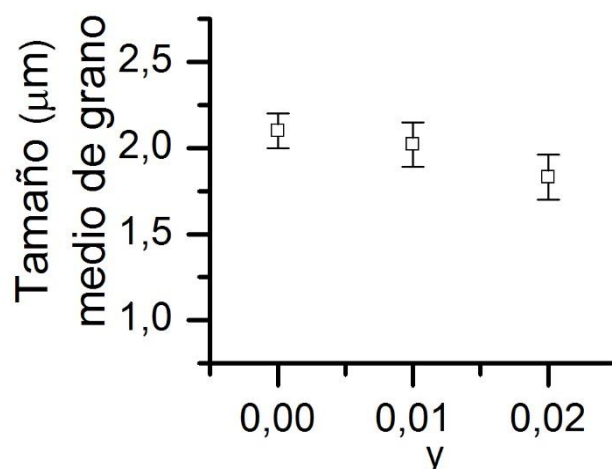


Figura 5.2.6 Evolución del tamaño de grano medio en función de la concentración de iterbio.

En la Figura 5.2.7 a-d se presentan las micrografías SEM y BSE de las cerámicas dopadas con iterbio. Tal y como se puede observar, presentan zonas con morfologías diferentes que se analizaron mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS).

Los espectros de EDS revelan diferencias composicionales en función de las distintas zonas observadas en la Figura 5.2.7 a. y c. El análisis de la región A indica que está formada por bismuto, sodio y titanio. Sin embargo, la región B está constituida principalmente por bario y titanio aunque también se observa la presencia de una pequeña cantidad de sodio y bismuto. Cabe destacar la presencia mayoritaria de iterbio en la zona B a diferencia de lo obtenido para la cerámica de BNT-BT Yb 0,01 donde el iterbio se encuentra únicamente en la zona A.

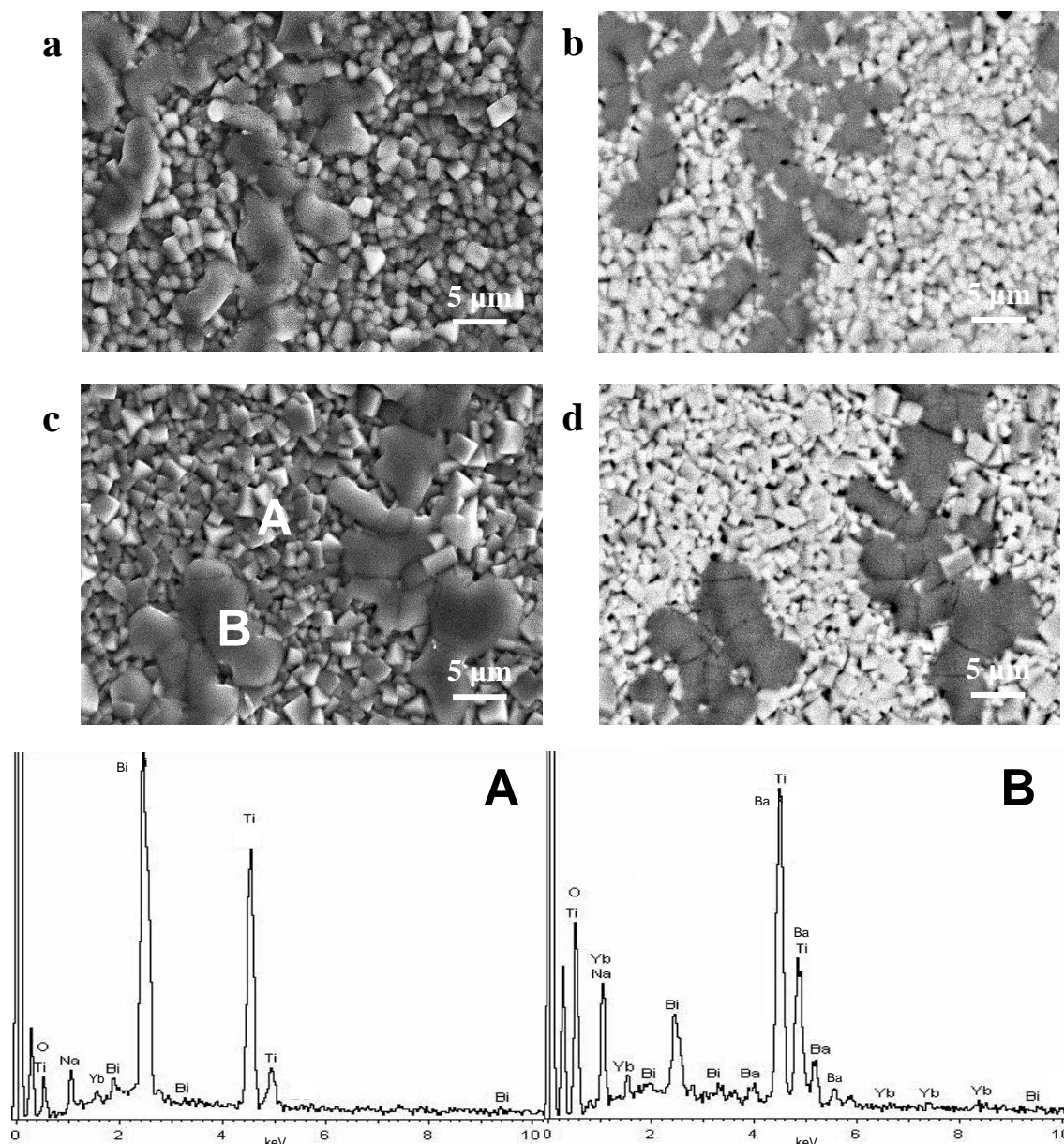


Figura 5.2.7 Micrografías de BNT-BT dopado con iterbio **a.** $y = 0,01$ SEM **b.** $y = 0,01$ BSE **c.** $y = 0,02$ SEM **d.** $y = 0,02$ BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **c.**

5.2.3 Propiedades dieléctricas

La permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas (1 kHz) en función de la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas con Yb^{3+} , se presentan en la Figura 5.2.8 a-b. Los resultados muestran dos comportamientos distintos en función de la concentración de iterbio.

Por un lado, para $y = 0,01$ de Yb se observa claramente la típica anomalía dieléctrica del BNT-BT alrededor de 100-150 °C asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica (T_d). Se aprecia, también, una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura, alrededor de 300 °C, que corresponde a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), donde la permitividad relativa alcanza su valor máximo. Los valores de permitividad relativa en ambas transiciones de fase son mayores que en el caso del BNT-BT sin dopar. En cambio, para $y = 0,02$, únicamente se observa una anomalía dieléctrica a alta temperatura que podría asociarse a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica y el valor de la permitividad relativa es similar al obtenido para el BNT-BT sin dopar.

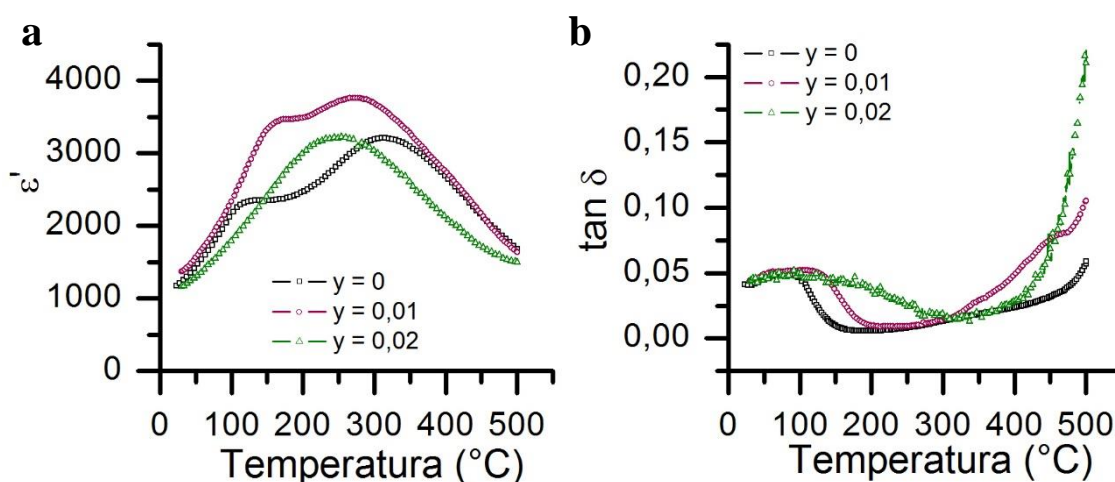


Figura 5.2.8 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con iterbio. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas con iterbio.

De la evolución de las transiciones de fase en función de la concentración de dopante se puede apreciar un desplazamiento de la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica a menor temperatura al introducir el iterbio en el BNT-BT. Para concentraciones bajas ($y = 0,01$) se observa un aumento de la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica. De esta manera se amplía el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico.

Asimismo, se aprecia como las pérdidas dieléctricas, Figura 5.2.8 b., se mantienen prácticamente constantes y con valores bajos al dopar con iterbio, hasta temperaturas cercanas a la transición de fase

antiferroeléctrica-paraeléctrica. Al alcanzar esta temperatura, para concentraciones bajas de iterbio ($y = 0,01$), los valores de las pérdidas dieléctricas aumentan ligeramente. En cambio, para una concentración más elevada ($y = 0,02$), se observan pérdidas dieléctricas elevadas al alcanzar temperaturas cercanas a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica. Estos hechos corroboran la hipótesis remarcada anteriormente. Para la concentración $y = 0,02$ parte del iterbio podría introducirse en la posición A de la perovskita, generando vacantes catiónicas. Este hecho podría provocar el aumento de las pérdidas dieléctricas observado.

Con la finalidad de apreciar con mayor detalle las características de las transiciones de fase de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con iterbio, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz), para todas las muestras.

En la Figura 5.2.9 a. y b. se presenta el comportamiento de las muestras BNT-BT Yb y, donde se aprecia una dependencia de la frecuencia alrededor de la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, comportamiento típico de una transición de fase de tipo relaxor. El máximo de permitividad es bastante ancho e independiente de la frecuencia, con lo que la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica tiene un carácter típico de una transición de fase difusa. Este comportamiento podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura por la introducción de Yb^{3+} en la estructura perovskita del BNT-BT, tanto en la posición A y B, para bajas concentraciones de dopante, como en la posición A, para concentraciones elevadas de dopante.

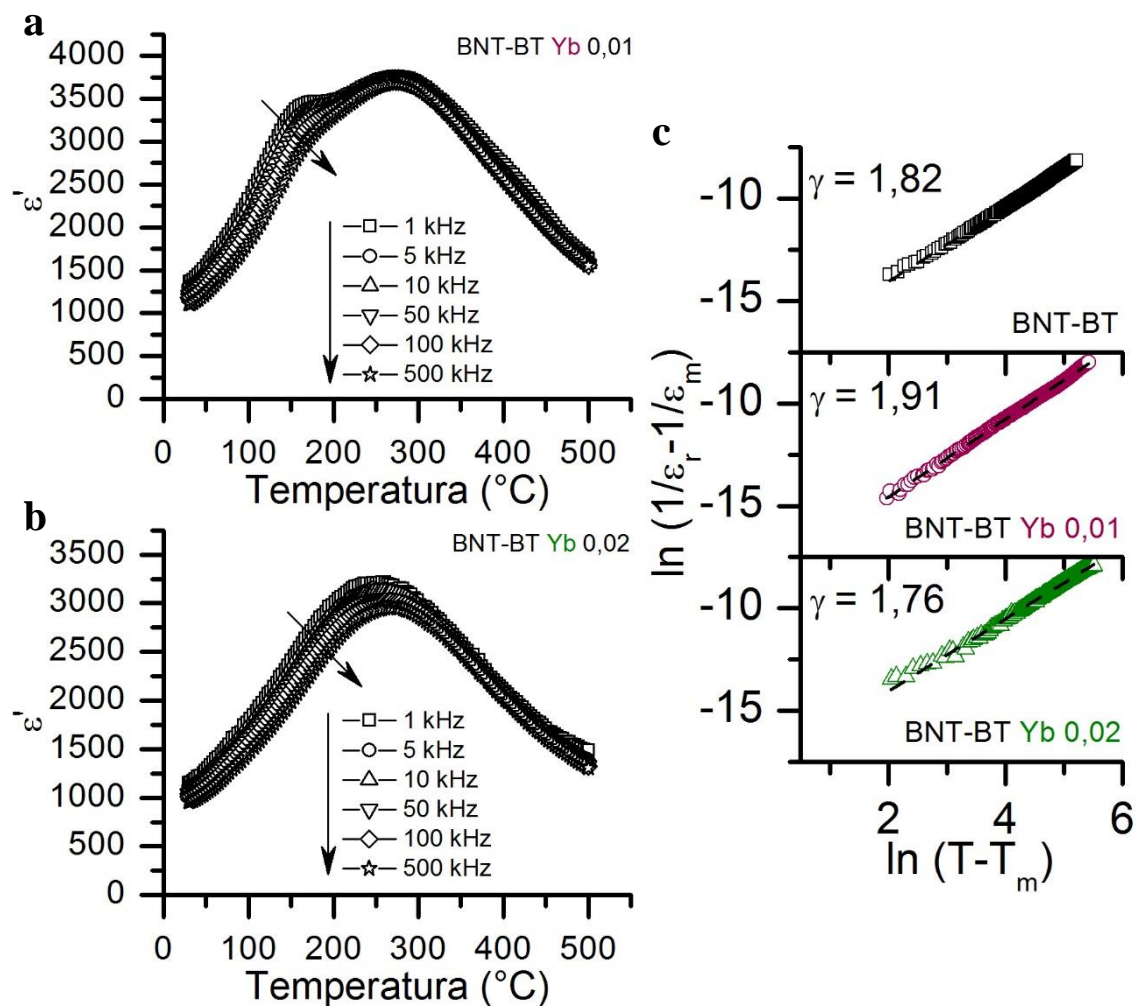


Figura 5.2.9 Dependencia de la permitividad con la temperatura a distintas frecuencias para el BNT-BT Yb **a.** y = 0,01 y **b.** y = 0.02. **c.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con iterbio, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada.

La difusividad, γ , de la transición de fase fue determinada mediante la ley de Curie-Weiss modificada, $1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m = C^{-1} (T - T_m)^\gamma$ [101]. La Figura 5.2.9 c. muestra la representación de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT con diferentes concentraciones de iterbio. Todas las muestras se ajustan a una relación lineal. Los valores de γ fueron determinados a partir de la pendiente de la recta extraída de los datos experimentales mediante la ley de Curie-Weiss modificada. Los valores de γ en función del contenido de iterbio se incluyen dentro de cada gráfico.

En la cerámica de BNT-BT dopada con una baja concentración de iterbio, el valor de difusividad es cercano a 2, asociado a una transición de fase completamente difusa. En el BNT-BT sin dopar, el valor de difusividad es

de 1,82 y con la adición de iterbio aumenta hasta alcanzar un valor de 1,91 para $y = 0,01$, mientras que al aumentar la concentración de iterbio el valor de difusividad es de 1,76. El aumento de los valores de γ indica el aumento de cierto desorden estructural provocado probablemente por la introducción de iterbio en la estructura del BNT-BT en ambas posiciones de la perovskita creando vacantes catiónicas y aniónicas.

En la Figura 5.2.10 a. y b. se muestran las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con iterbio en función de la frecuencia. La adición de pequeñas cantidades de dopante incrementa ligeramente la permitividad relativa, al aumentar la concentración, la permitividad relativa disminuye ligeramente.

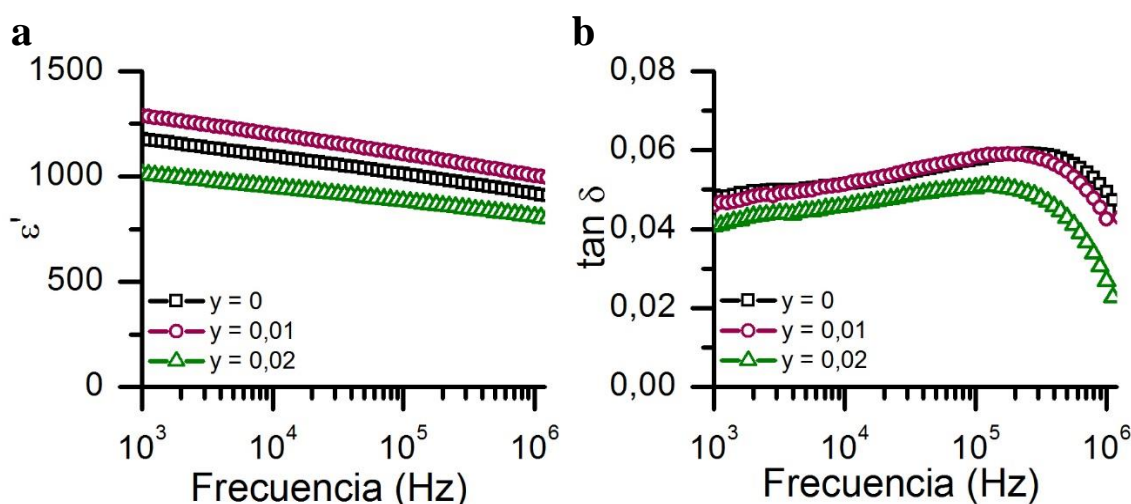


Figura 5.2.10 a. Permitividad relativa y **b.** Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT dopadas con diferentes contenidos de iterbio.

Al analizar el comportamiento de las pérdidas dieléctricas de las cerámicas al aumentar la concentración de elemento dopante, Figura 5.2.10 b., se aprecia una disminución del valor de las pérdidas dieléctricas. Se observó un comportamiento de las pérdidas dieléctricas de las cerámicas dopadas con la frecuencia similar al del BNT-BT sin dopar, al aumentar la frecuencia se aprecia un ligero aumento del valor de las pérdidas dieléctricas mientras que a altas frecuencias, el valor disminuye considerablemente.

5.2.4 Propiedades piroeléctricas

Para la cerámica de BNT-BT dopada con iterbio $y = 0,02$ se llevaron a cabo medidas de piroelectricidad con la finalidad de observar la temperatura de despolarización (T_d) asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, ya que mediante las medidas dieléctricas esta transición no se observa. Un método para determinar directamente la T_d es mediante la medida de la corriente de despolarización inducida térmicamente descrita por Bucci y Fieschi [104]. Esta medida nos permite conocer de manera más exacta a que temperatura se da la despolarización del material y de qué manera ocurre.

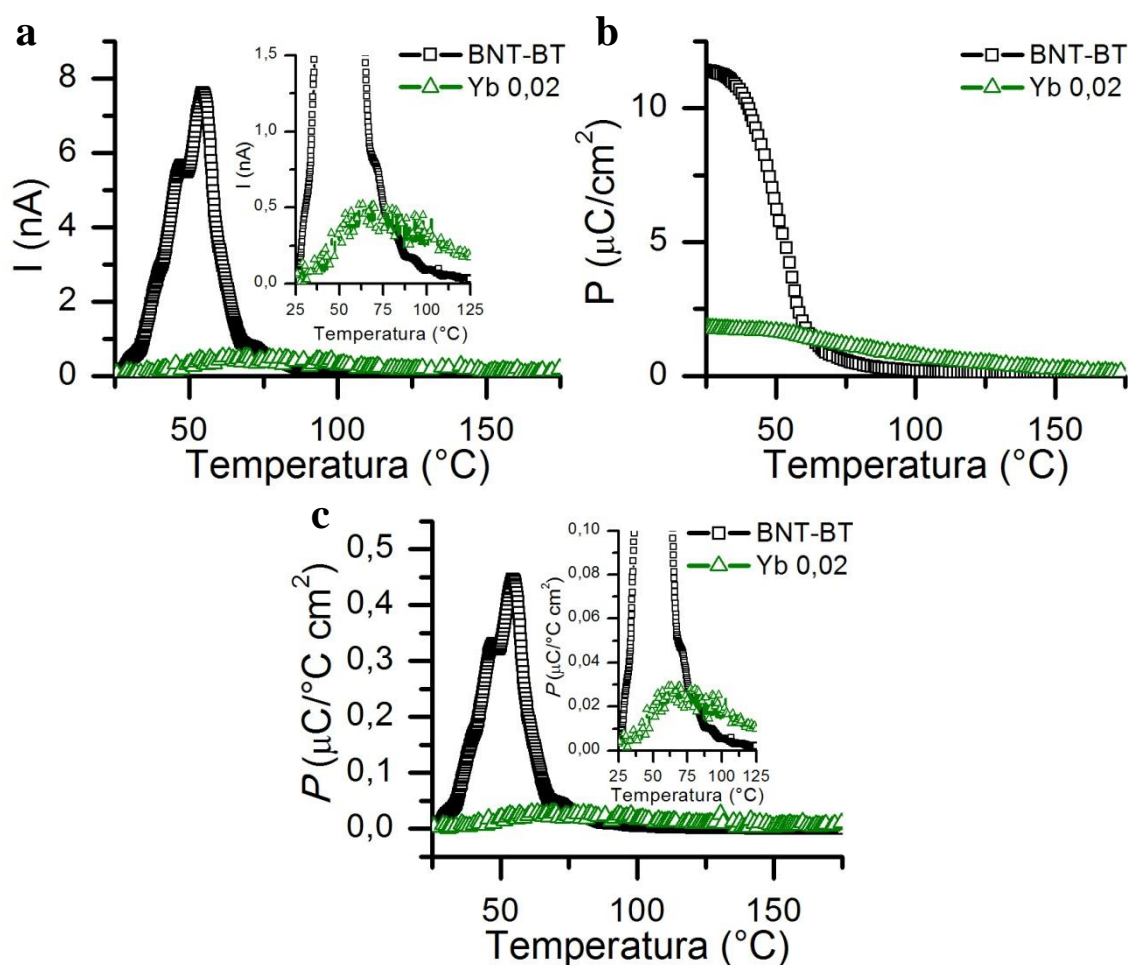


Figura 5.2.11 a. Densidad de corriente piroeléctrica, I , en función de la temperatura **b.** Evolución de la polarización, P , con la temperatura **c.** Dependencia del coeficiente piroeléctrico, P' , con la temperatura, para las cerámicas de BNT-BT sin dopar y dopadas con iterbio.

La Figura 5.2.11 a. muestra la corriente piroeléctrica (I) en función de la temperatura, entre 25 °C y 175 °C, para el BNT-BT sin dopar y dopado con

iterbio. En los dos casos se observa un máximo, más notable en el caso de la cerámica de BNT-BT sin dopar. Este máximo se relaciona con la temperatura en la cual los dipolos se reorientan, y por tanto, la despolarización de las muestras, previamente polarizadas, puede ser investigada.

La evolución de la polarización (P) en función de la temperatura se presenta en la Figura 5.2.11 b. En el caso de la cerámica de BNT-BT dopada con iterbio, aunque a temperatura ambiente el valor de la polarización es bajo, se observa una ligera caída a medida que aumenta la temperatura. Así, a pesar de no observar la anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica para la cerámica de BNT-BT Yb 0,02, mediante medidas piroeléctricas se ha podido observar una pérdida de la polarización de la muestra que puede asociarse con el cambio de comportamiento del material de ferroeléctrico a antiferroeléctrico.

En la Figura 5.2.11 c. se representa la dependencia del coeficiente piroeléctrico (P) con la temperatura para las diferentes cerámicas de BNT-BT que se calculó de acuerdo con el método Byer-Roundy [111]. El coeficiente piroeléctrico se define como el movimiento de la polarización espontánea inducido por un cambio de temperatura [112]. Por lo tanto, el máximo del coeficiente piroeléctrico puede ser considerado como el punto donde la cerámica pierde la polarización con el incremento de temperatura y corresponde a la temperatura de despolarización (T_d).

5.2.5 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 5.2.12 muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz. Tal y como se puede constatar, la introducción de iterbio en la posición A y B de la perovskita, provoca un aumento de la polarización remanente P_r y una disminución del campo coercitivo E_c . Sin embargo, al aumentar el dopaje se pierde el comportamiento ferroeléctrico, resultados similares han sido recogidos en la bibliografía en cerámicas basadas en titanato de bismuto y sodio (BNT) dopado con erbio en la posición A de la perovskita al aumentar la concentración del elemento lantánido [154], [155].

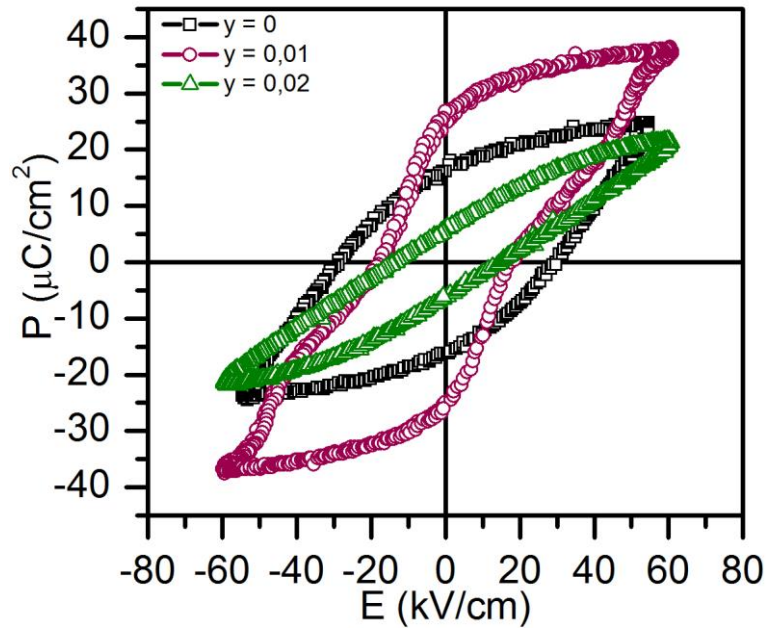


Figura 5.2.12 Ciclos de histéresis de las muestras de BNT-BT Yb con $y = 0,01$ y $y = 0,02$.

Asimismo, la cerámica de BNT-BT Yb $y = 0,01$ presenta un ciclo de histéresis pinzado. Este efecto podría ser debido a la concentración de defectos en los límites de grano o a la orientación de los dipolos a lo largo de cada lado de cada pared de dominio [116]. El pinzamiento aparece porque algunos dominios contienen dipolos orientados a lo largo de direcciones positivas y otros a lo largo de direcciones negativas del campo aplicado.

Por otro lado, otra de las razones por las que la cerámica presenta un ciclo de histéresis pinzado podría ser el inicio de la transición de fase de ferroeléctrico a antiferroeléctrico. Así, se midieron ciclos de histéresis a diferentes temperaturas para la cerámica de BNT-BT sin dopar y dopada con iterbio $y = 0,01$. La Figura 5.2.13 a-f muestra los ciclos de histéresis de los materiales medidos a distintas temperaturas y 1 Hz.

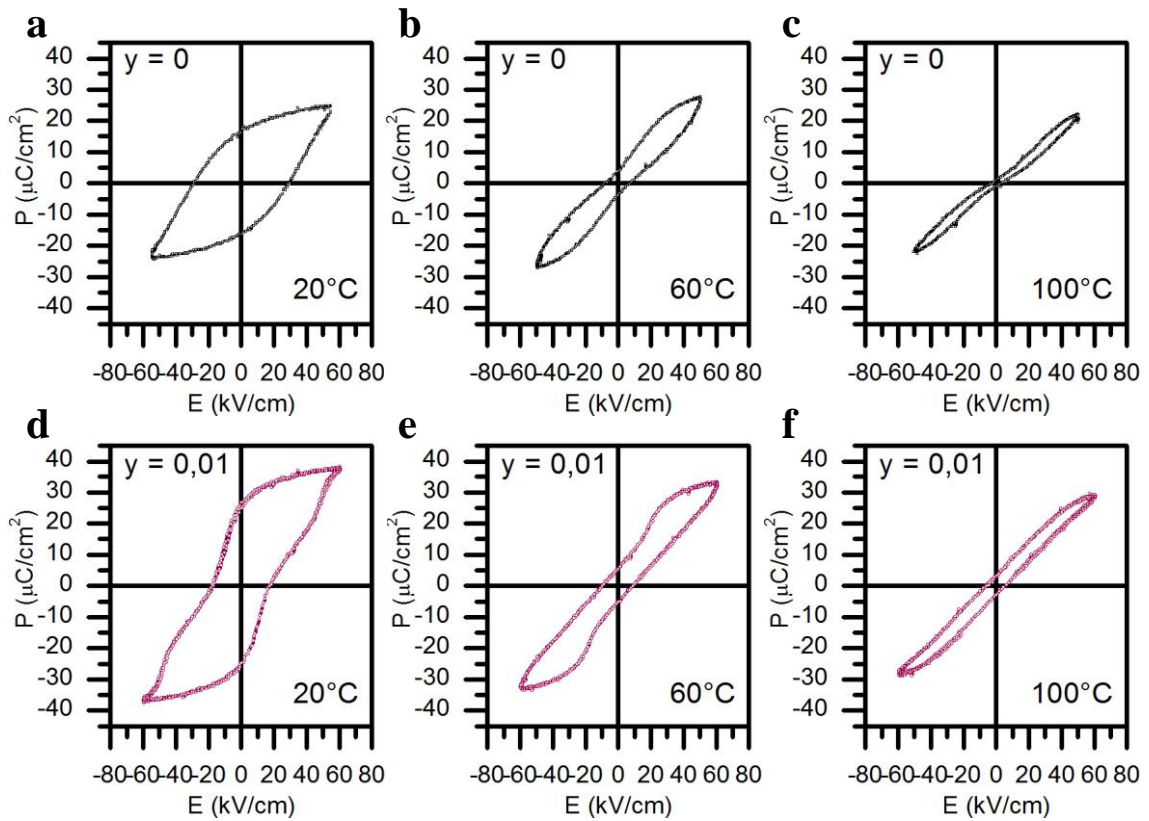


Figura 5.2.13 Ciclos de histéresis a distintas temperaturas de las muestras BNT-BT **a.** 20 °C **b.** 60 °C y **c.** 100 °C y BNT-BT Yb 0,01 **d.** 20 °C **e.** 60 °C y **f.** 100 °C.

Los resultados para la cerámica de BNT-BT sin dopar muestran como al aumentar la temperatura el ciclo de histéresis se va pinzando hasta obtener un doble ciclo de histéresis a 100 °C. Estos resultados están de acuerdo con los observados en la variación de la permitividad relativa con la temperatura, donde aproximadamente alrededor de esta temperatura (100 °C) se obtiene una anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica. Sin embargo, en el caso de la cerámica dopada con iterbio, los ciclos de histéresis muestran, a medida que aumenta la temperatura, pinzamiento. Sin embargo, a 100 °C, la cerámica todavía exhibe un comportamiento ferroeléctrico. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para esta cerámica en la evolución de la permitividad relativa en función de la temperatura. El comportamiento ferroeléctrico se mantiene en un intervalo de temperaturas más amplio. Por lo tanto, podemos afirmar que el pinzamiento observado para la cerámica dopada no se debe al comportamiento antiferroeléctrico del material.

Se analizaron también las propiedades piezoeléctricas de estos compuestos, los valores del coeficiente piezoeléctrico d_{33} de las cerámicas de BNT-BT Yb y $y = 0,01$; $0,02$ son 82 pC/N y 22 pC/N , respectivamente. Por lo tanto, al introducir pequeñas cantidades de iterbio en la estructura del BNT-BT ($d_{33} = 91 \text{ pC/N}$), el coeficiente piezoeléctrico disminuye ligeramente, al aumentar el contenido de dopaje, las propiedades piezoeléctricas disminuyen de manera considerable. Este hecho puede atribuirse a la pérdida del comportamiento ferroeléctrico observado anteriormente para esta cerámica.

5.2.6 Respuesta no lineal

En la Figura 5.2.14 a. se presenta el incremento de la parte real $\Delta\epsilon' = \epsilon'(E_0) - \epsilon'(0)$ de la permitividad en función de la amplitud del campo eléctrico E_0 , a 1 kHz y a temperatura ambiente de las cerámicas de BNT-BT dopadas con iterbio. El valor de $\epsilon'(0)$ representa la permitividad compleja a bajo campo eléctrico aplicado.

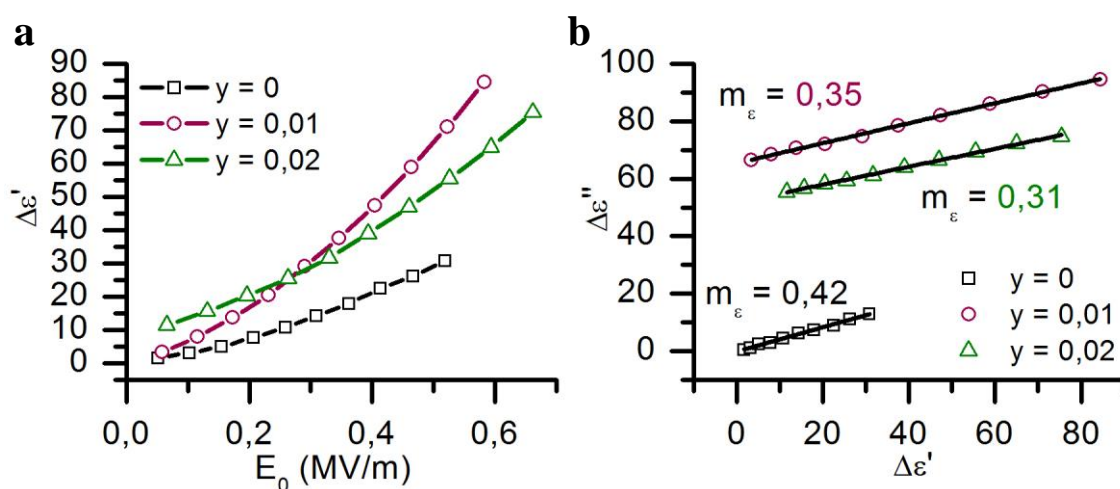


Figura 5.2.14 a. Variación de la parte real de la permitividad, $\Delta\epsilon'$, en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 para las cerámicas de BNT-BT Yb y **b.** Representación de la de la parte imaginaria, $\Delta\epsilon''$, en función de la parte real, $\Delta\epsilon'$, a medida que aumenta el campo aplicado (las líneas representan el ajuste lineal y m_ϵ es la pendiente de la recta).

Cuando se aplica un campo eléctrico elevado, menor que el campo coercitivo, a una cerámica piezoeléctrica, su constante dieléctrica varía de forma lineal o no lineal con el campo aplicado, este comportamiento se conoce como respuesta no lineal. Los resultados para estos materiales

muestran una dependencia con el campo aplicado, hecho que corresponde a un comportamiento de tipo Rayleigh [117], [118].

No obstante, el menor incremento observado se obtiene para la cerámica de BNT-BT sin dopar; mientras que las cerámicas dopadas con iterbio presentan un comportamiento no lineal más acusado. Por lo tanto, los resultados muestran como las cerámicas de BNT-BT dopadas con iterbio exhiben una mayor inestabilidad en sus propiedades que la muestra de BNT-BT sin dopar.

El coeficiente Rayleigh, α , en el caso del BNT-BT es de $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ m V}^{-1}$, en cambio, en las cerámicas dopadas con iterbio, el valor de α es mucho mayor, indicando una mayor tasa de incremento de la permitividad. Por lo tanto, los valores del coeficiente Rayleigh y el incremento de la parte real de la permitividad relativa indican una mayor inestabilidad dieléctrica en los materiales dopados con iterbio en comparación con el BNT-BT.

Según el modelo de Rayleigh, la relación $m_\epsilon = \Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ es una constante de valor 0,42. En la Figura 5.2.14 b., se muestra esta relación para el BNT-BT y las cerámicas dopadas con iterbio. El valor obtenido para el BNT-BT es de $m_\epsilon = 0,42$ mientras que en la cerámica de BNT-BT Yb 0,01 es de $m_\epsilon = 0,35$ y en el BNT-BT Yb 0,02, $m_\epsilon = 0,31$. Cabe mencionar que en aquellos materiales en los cuales se verifica el modelo de Rayleigh, $m_\epsilon = 0,42$, la respuesta no lineal está dominada por el movimiento irreversible de las paredes de dominio en un medio que contienen defectos distribuidos al azar. En el caso de las cerámicas dopadas con iterbio, el valor de m_ϵ es ligeramente inferior al esperado según la relación $m_\epsilon = \Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$. Este hecho sugiere la presencia de mecanismos que contribuyen al incremento de la permitividad pero que sin embargo no causan pérdidas asociadas.

5.3 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT Ln 0,01

5.3.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

El análisis estructural de los compuestos $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}(\text{Ti}_{1-y}\text{Ln}_y)\text{O}_{3-\delta}$ con $y = 0; 0,01$ siendo $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ e Yb (BNT-BT Ln 0,01), se realizó mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino (DRX). En la Figura 5.3.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas preparadas. En todos los casos se ha obtenido una única fase.

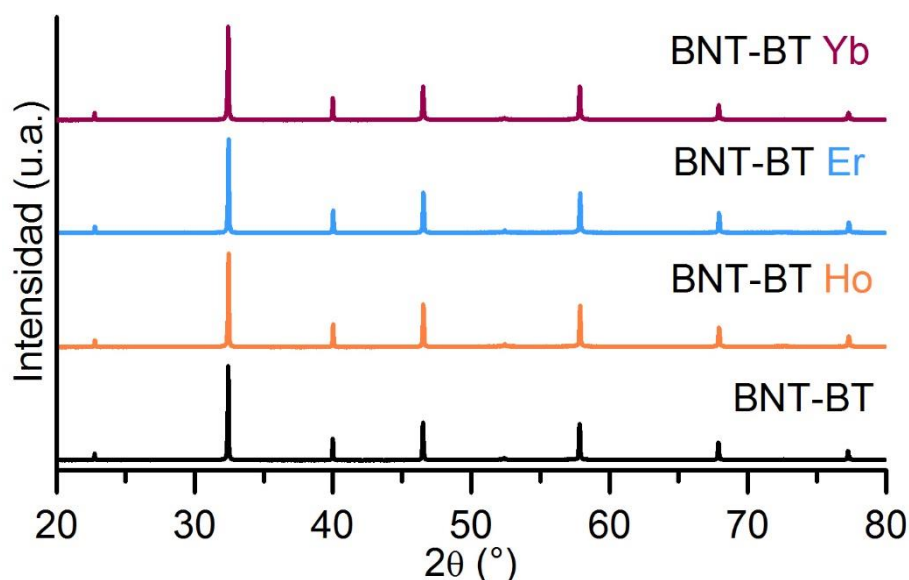


Figura 5.3.1 Diagramas de DRX de las cerámicas BNT-BT Ln 0,01.

Si se analizan los máximos de difracción que aparecen en la región 2θ entre $39,5^\circ$ - $40,5^\circ$ y 46 - 47° , se puede apreciar la presencia de un único máximo de difracción en las dos regiones del diagrama, Figura 5.3.2 a. y b. Por lo tanto, las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con lantánidos mantienen la simetría pseudocúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

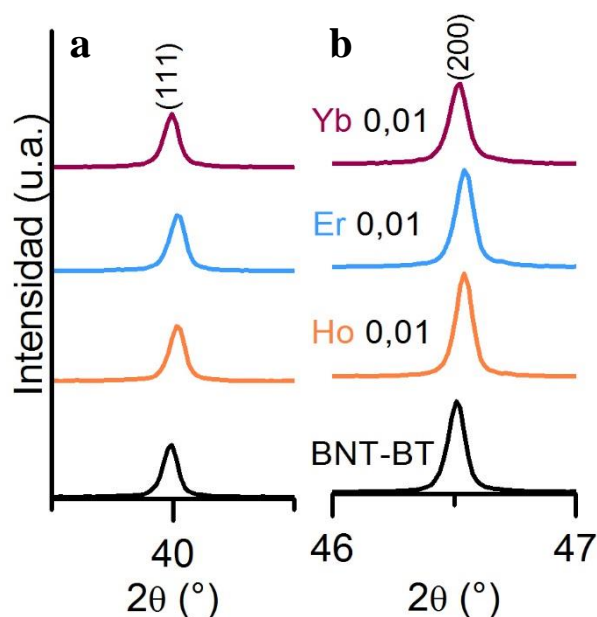


Figura 5.3.2 a. Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **b.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

En el estudio de los máximos de difracción en cada caso, se puede constatar cómo se desplazan ligeramente a ángulos mayores al dopar con erbio y con holmio con respecto al BNT-BT sin dopar. En el caso de la cerámica dopada con iterbio, tal y como se ha descrito en la sección anterior, no se observa desplazamiento de los máximos de difracción.

Según se ha comentado anteriormente, los iones de tierras raras con tamaño medio como el Er^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+} y Ho^{3+} , presentan un comportamiento anfótero en cerámicas basadas en BaTiO_3 y BNT-BT [151], [145], pueden ocupar ambas posiciones (A o B) de la perovskita. Por lo tanto, al introducir holmio o erbio en la posición A de la perovskita, cabría esperar una disminución del volumen de celda y un desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos mayores, dado que el radio iónico del Ho^{3+} (0,90 Å) y del Er^{3+} (0,89 Å) es inferior al radio iónico de los elementos que presenta el BNT-BT en la posición A de la perovskita, Na^+ (1,02 Å), Bi^{3+} (1,03 Å), o Ba^{2+} (1,35 Å) [76]. Cabe destacar diferentes ejemplos en la bibliografía que ponen de manifiesto la introducción de elementos lantánidos de tamaño medio mayoritariamente en la posición A de la perovskita en cerámicas libres de plomo [139], [155]–[157]. No obstante, tal y como hemos visto en el caso del iterbio, la sustitución puede darse tanto en la posición A como en la posición B de la perovskita.

Con tal de confirmar la variación de los parámetros y el volumen de celda y así establecer la posición que ocupan los lantánidos de radio pequeño dentro de la estructura del BNT-BT, se llevó a cabo un análisis de los diagramas de difracción mediante un ajuste Rietveld utilizando *FullProf* [77]. En todos los casos se realizó el ajuste a partir de una simetría pseudocúbica y grupo espacial $Pm\bar{3}m$, considerando la ocupación de los lantánidos en la posición A y B. A modo de ejemplo, en la Figura 5.3.3 se muestra el ajuste realizado para la cerámica de BNT-BT Er 0,01. En la Tabla 5.3.1 se recogen los resultados de los ajustes para todas las cerámicas.

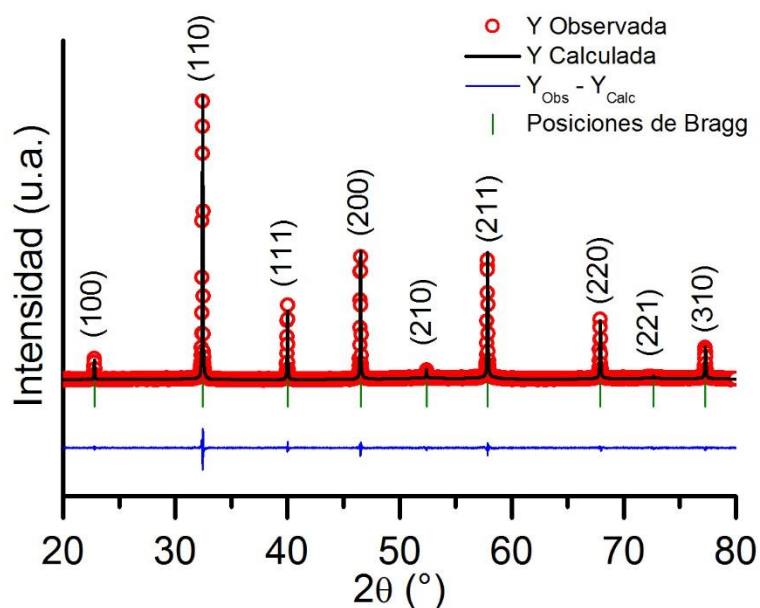


Figura 5.3.3 Diagrama de difracción de rayos X observado, calculado y diferencia para el compuesto BNT-BT Er 0,01.

Tabla 5.3.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste para las cerámicas de BNT-BT Ln 0,01.

	Sistema cristalino	Parámetros de celda a (Å)	V (Å ³)	R _p (%)	χ ²
BNT-BT	Pseudocúbico	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
Ho 0,01	Pseudocúbico	3,9003(4)	59,33(5)	12,20	1,83
Er 0,01	Pseudocúbico	3,9001(7)	59,32(7)	12,00	1,55
Yb 0,01	Pseudocúbico	3,9003(2)	59,33(3)	11,20	1,91

Los resultados para las cerámicas dopadas con holmio y erbio muestran un parámetro y un volumen de celda similar al obtenido en el caso de la cerámica dopada con iterbio. Por lo tanto, este comportamiento podría sugerir que, tal y como sucedía en la cerámica de BNT-BT dopada con iterbio, la incorporación del elemento lantánido tiene lugar en ambas posiciones de la perovskita, modificando ligeramente el volumen de la celda respecto al BNT-BT sin dopar.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales cerámicos de BNT-BT Ln 0,01 se muestran en la Figura 5.3.4. En el caso de la cerámica dopada con iterbio se aprecian los principales modos de vibración asociados al BNT-BT. La deconvolución de las diferentes bandas se encuentra en la sección anterior, Figura 5.2.4 b. Sin embargo, los espectros Raman de las cerámicas dopadas con holmio y erbio presentan un cambio sustancial en comparación con el obtenido para el BNT-BT sin dopar. Estos cambios pueden ser atribuidos a efectos de luminiscencia inducidos por la introducción del holmio y el erbio en la matriz del BNT-BT contribuyendo a cambios en el espectro Raman, ya que tanto el holmio como el erbio son considerados iones activos a la fotoluminiscencia [150], [154]–[163]. Tal y como se muestra en la bibliografía, resultados similares se han obtenido en cerámicas basadas en titanato de bismuto y sodio dopado con holmio y erbio [156], [159].

Las aplicaciones de los elementos lantánidos ópticamente activos son interesantes y muy variadas, pueden ser utilizados en el desarrollo de materiales multifuncionales adaptados para la tecnología moderna [164]–[166]. Por otra parte, debido a su estructura de niveles de energía, los iones trivalentes de erbio alojados en matrices de cristales son utilizados como activadores ópticos, puesto que pueden emitir en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta, visible e infrarrojo. Esta emisión depende de la energía de excitación, la concentración del dopante así como de las propiedades del material a dopar [156]. Los iones de Er^{3+} han demostrado su aplicación como láseres a temperatura ambiente al ser introducidos como dopantes en una gran variedad de materiales [167]–[170]. Por ejemplo, los iones de Er^{3+} se han utilizado en el desarrollo de los

amplificadores de fibra de banda ancha dopada con erbio (EDFA, por sus siglas en inglés) en el campo de la tecnología de la comunicación óptica [171], [172]. Asimismo, los resultados obtenidos de la introducción de erbio en PbTiO_3 han mostrado el gran potencial de estos materiales para aplicaciones en fotónica [173].

En cuanto a las emisiones del holmio trivalente, podrían ser útiles para muchas aplicaciones tales como la reprografía, la holografía, el diagnóstico médico, almacenamiento de datos y como fuente de bombeo láser [174], [175].

Así, estos materiales pueden ser candidatos para su utilización en aplicaciones ópticas y por lo tanto, sería interesante estudiar en profundidad sus propiedades fotoluminiscentes, tema que queda fuera de los objetivos de esta tesis.

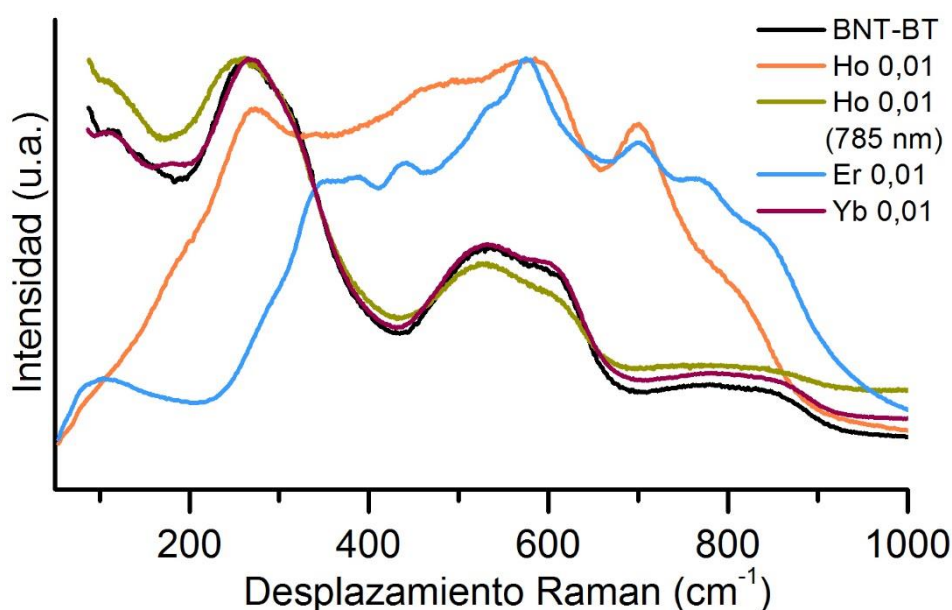


Figura 5.3.4 Espectros Raman de los materiales cerámicos BNT-BT Ln 0,01.

Por lo tanto, con la introducción de holmio y erbio en la estructura del BNT-BT se observan varios cambios interesantes en la simetría local:

- (1) El modo asignado a la vibración Na-O que aparece entre 100-200 cm^{-1} en el BNT-BT sin dopar, se desplaza hacia frecuencias más bajas en la cerámica dopada con erbio. Además, la banda obtenida es más ancha, probablemente debido al aumento de desorden en la

estructura de la perovskita. En el caso de la cerámica dopada con holmio, esta banda no se observa.

- (2) La banda observada entre $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, en ambos casos se desplaza a frecuencias más altas. En el caso de la cerámica dopada con holmio únicamente se obtiene una banda mientras que en la cerámica dopada con erbio la banda se divide en dos picos de intensidad más baja. Los cambios observados en esta banda pueden asociarse a la distorsión relacionada con la inclinación de los octaedros TiO_6 .
- (3) Las bandas situadas a una frecuencia más elevada, entre 400 y 700 cm^{-1} , son más intensas con la introducción del holmio y el erbio.
- (4) Finalmente, en la zona de alta frecuencia del espectro, alrededor de 800 cm^{-1} , se observan las dos bandas que aparecen en el BNT-BT sin dopar además de un modo adicional centrado a 700 cm^{-1} en las cerámicas dopadas con holmio y erbio.

Con el fin de eliminar el efecto de luminiscencia, se midieron los espectros Raman de las cerámicas dopadas con holmio y erbio utilizando una fuente de excitación laser de 785 nm . En la Figura 5.3.4 se muestra el espectro Raman de la cerámica de BNT-BT Ho 0,01 (785 nm), donde se puede observar un perfil similar al obtenido para la cerámica dopada con iterbio.

Sin embargo, el espectro Raman de la cerámica de BNT-BT dopado con erbio continuaba mostrando luminiscencia. En la bibliografía, para eliminar la florescencia en sistemas cerámicos dopados con erbio, la mayoría de los autores utilizan una longitud de onda menor, de 488 nm o 514 nm [176]–[179]. Por lo tanto, cabría esperar un espectro Raman similar a los obtenidos para las otras cerámicas utilizando una fuente laser con una longitud de onda determinada. En este trabajo no fue posible trabajar con estas longitudes de onda.

5.3.2 Análisis microestructural

Las micrografías SEM de los materiales de BNT-BT Ln 0,01 se muestran en la Figura 5.3.5 a-d. La morfología de las muestras de BNT-BT dopadas no presenta diferencias significativas en comparación con la obtenida para el BNT-BT sin dopar. La microestructura de la muestra de BNT-BT dopada con holmio presenta una notable disminución del tamaño de grano.

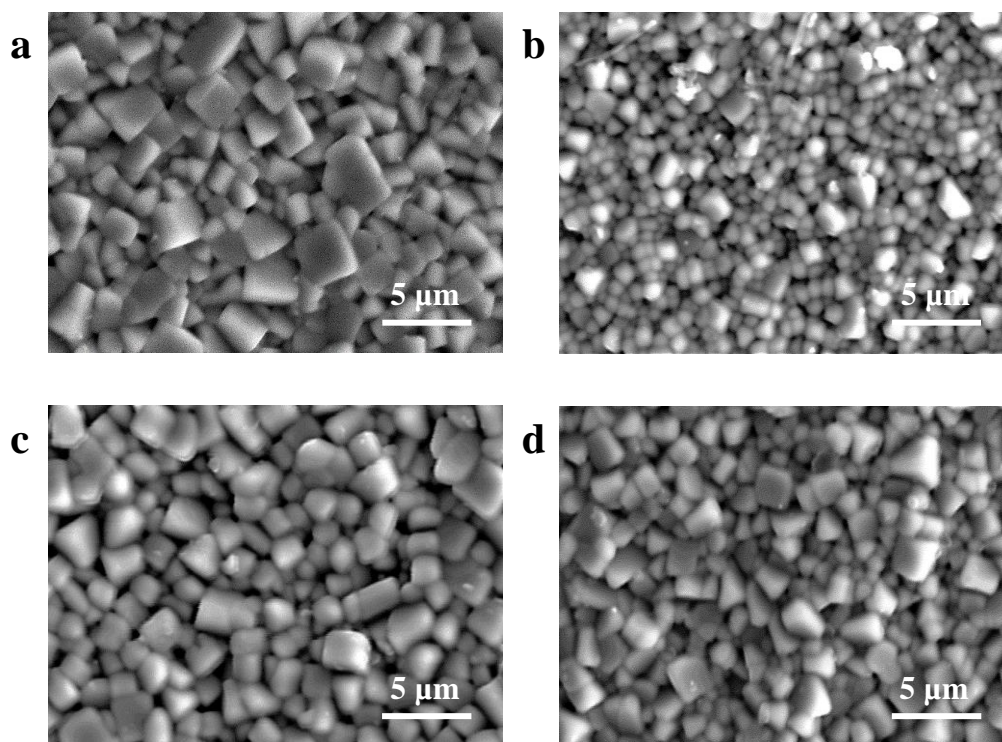


Figura 5.3.5 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT **a.** sin dopar, y dopados con **b.** Ho, **c.** Er y **d.** Yb.

Se analizó mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 5.3.6. En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

Así, se puede observar como el dopaje con holmio provoca una inhibición del crecimiento grano mientras que el dopaje con erbio conlleva un ligero aumento del tamaño de grano. En cambio, en el caso del BNT-BT dopado con iterbio, el material presenta un tamaño de grano similar al del BNT-BT sin dopar.

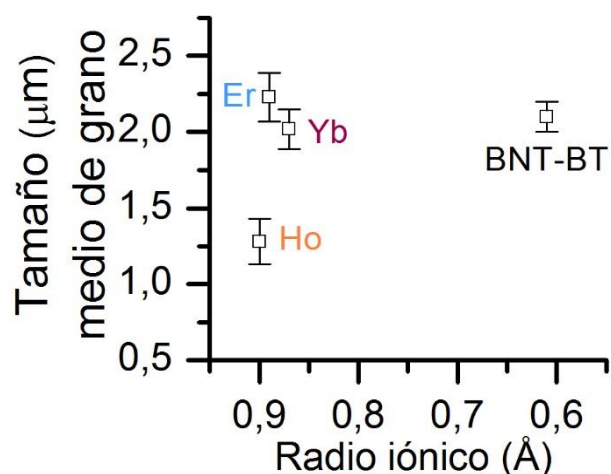
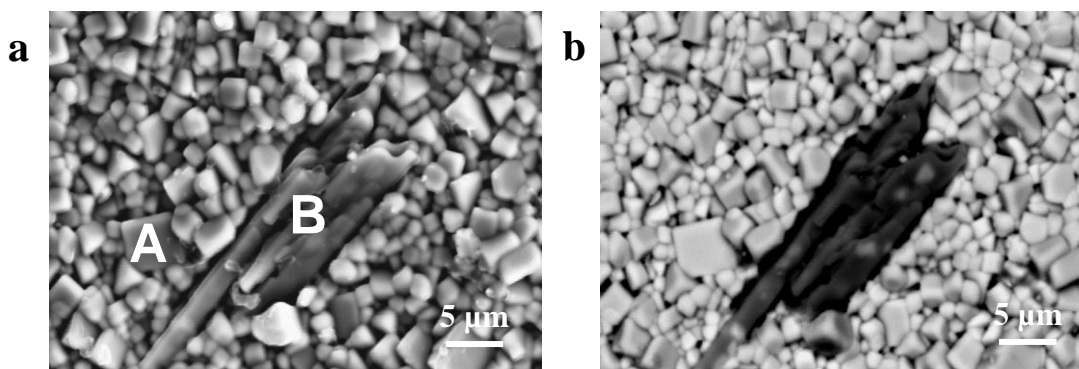


Figura 5.3.6 Evolución del tamaño de grano medio en función del radio iónico del elemento dopante.

De la misma manera que en la cerámica dopada con iterbio, las cerámicas dopadas con holmio y erbio presentan regiones con morfologías y composiciones diferentes. A modo de ejemplo, en la Figura 5.3.7 a. y b. se muestran las micrografías SEM y BSE de la cerámica de BNT-BT dopada con erbio. Se examinaron detalladamente tanto una región como la otra mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS).



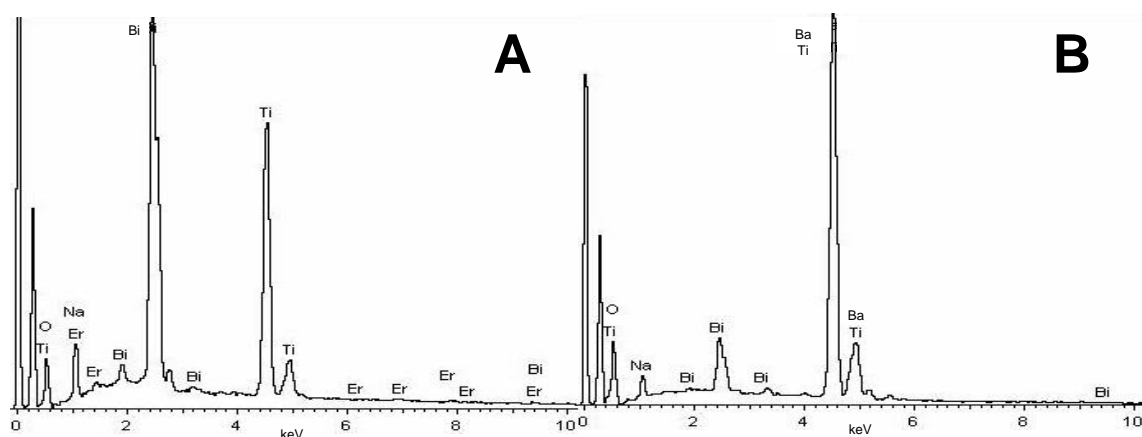


Figura 5.3.7 Micrografías del material cerámico basado en BNT-BT dopado con erbio
a. SEM **b.** BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **a**.

El análisis de los espectros EDS muestra que los elementos presentes varían en función de las distintas zonas observadas en la Figura 5.3.7 a. Como se puede observar, la región A está formada principalmente por bismuto, sodio, titanio y erbio. Cabe destacar que en estas cerámicas, mediante EDS, se consigue identificar tanto el dopante introducido así como la región en la que se encuentra, poniendo de manifiesto que el erbio se sitúa en las regiones ricas en BNT. La región marcada como B en la Figura 5.3.7 a. presenta mayoritariamente bario y titanio. La composición de las distintas zonas no varía en función del elemento lantánido introducido.

5.3.3 Propiedades dieléctricas

En la Figura 5.3.8 a. se presenta la variación de la permitividad relativa con la temperatura a 1 kHz para las diferentes composiciones. Todas las muestras presentan el mismo comportamiento: una anomalía dieléctrica alrededor de 150 °C asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica (T_d) y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura, alrededor de 300 °C, que corresponde a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m).

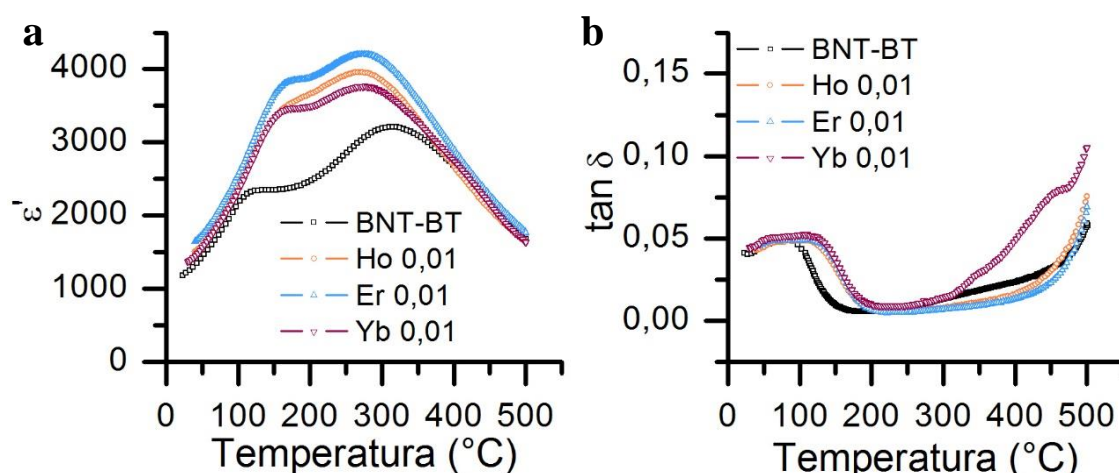


Figura 5.3.8 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos.

La temperatura que corresponde al máximo de permitividad (T_m) se desplaza a valores menores al dopar el BNT-BT. En cambio, la temperatura de despolarización (T_d), asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, se desplaza a mayor temperatura en todos los casos. Por tanto, la fase ferroeléctrica que presentan estos materiales se consigue ampliar en un intervalo de temperatura mayor que en el caso del BNT-BT sin dopar. Finalmente, cabe destacar un aumento de los valores de permitividad relativa en las cerámicas dopadas tanto a temperatura ambiente como en las temperaturas a las que aparecen las anomalías dieléctricas.

Las pérdidas dieléctricas se mantienen prácticamente constantes y con valores bajos, Figura 5.3.8 b. En el caso del BNT-BT dopado con iterbio, las pérdidas aumentan ligeramente alrededor de la T_m .

En la Figura 5.3.9 se han representado, tanto T_d como T_m , en función del radio iónico del lantánido introducido, con la finalidad de apreciar con mayor detalle la influencia del dopaje en las transiciones de fase. En el caso del BNT-BT sin dopar se considera el radio iónico del Ti^{4+} (0,61 Å) [76]. Así, se puede observar como la adición de distintos dopantes en la estructura de la perovskita de BNT-BT desplaza a mayor temperatura la transición de fase asociada a la temperatura de despolarización y a menor

temperatura la transición de fase asociada a la temperatura del máximo de permitividad.

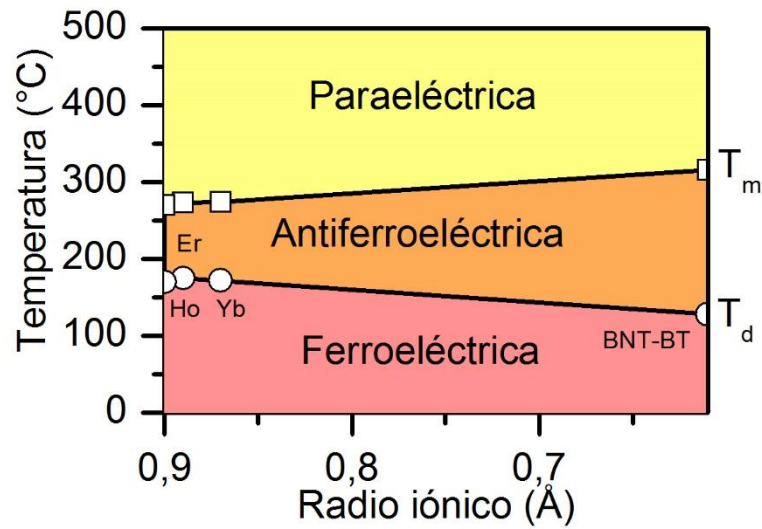


Figura 5.3.9 Evolución de la temperaturas de las anomalías dieléctricas asociadas a las transiciones de fase en función del radio iónico del elemento dopante.

Con la finalidad de obtener más información acerca de las transiciones de fase de las cerámicas basadas en el BNT-BT, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz). A modo de ejemplo, se muestran los resultados obtenidos en el caso del BNT-BT Er 0,01 en la Figura 5.3.10 a.

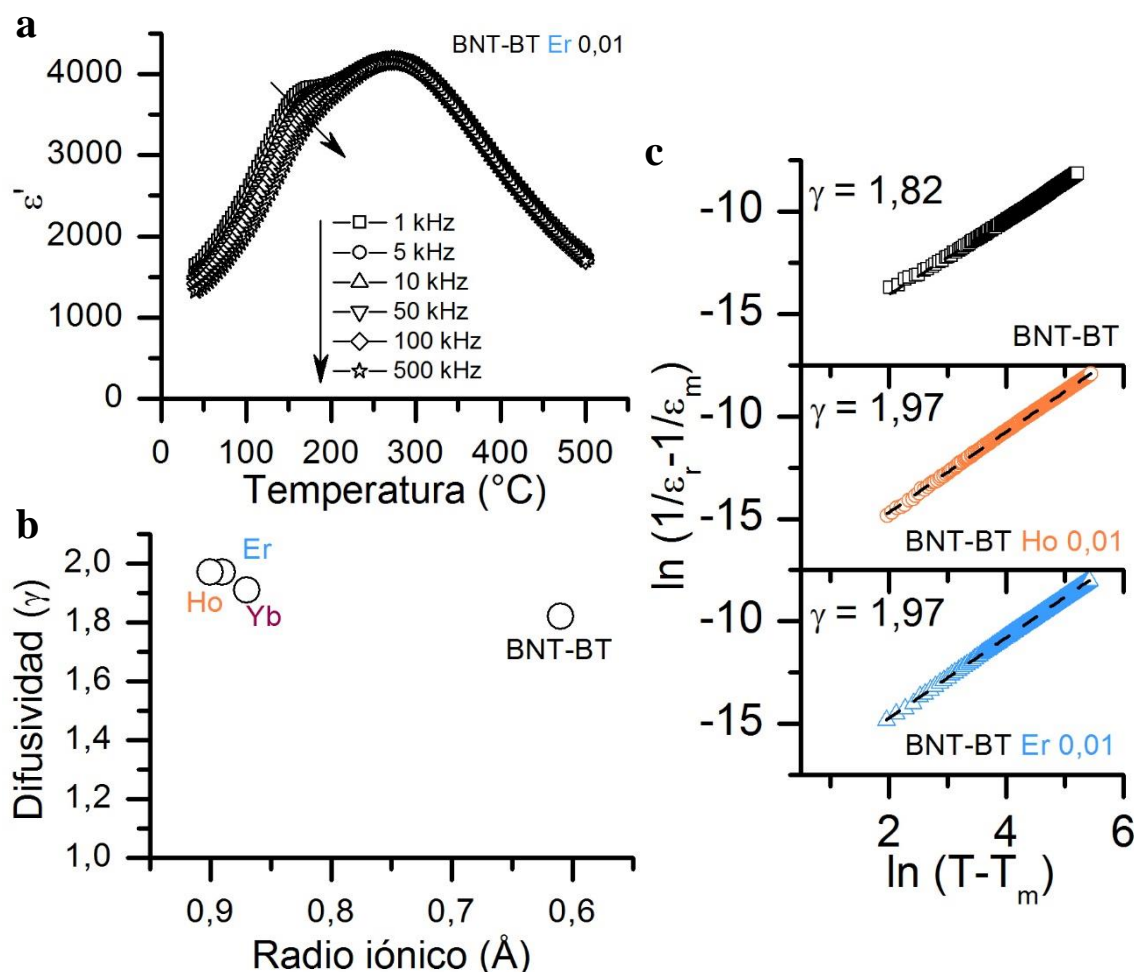


Figura 5.3.10 a. Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para el BNT-BT Er 0,01. **b.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con elementos lantánidos, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. **c.** Evolución de la difusividad γ en función del radio iónico del lantánido introducido.

Se observó el mismo comportamiento para todas las cerámicas, en la Figura 5.3.10 a. se aprecia claramente la fuerte dependencia de la permitividad relativa con la frecuencia alrededor y por debajo de la temperatura de despolarización, comportamiento típico de una transición de fase de tipo relaxor. Por otro lado, el máximo de permitividad es bastante ancho e independiente de la frecuencia, con lo que la transición de fase en este punto tiene un carácter típico de una transición de fase difusa. Este hecho podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura.

Para evaluar con mayor detalle la evolución de la difusividad, γ , de las cerámicas de BNT-BT dopadas se empleó la ley de Curie-Weiss modificada [101]. En la Figura 5.3.10 b. se representa $\ln (1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln (T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT preparadas.

Todas las cerámicas estudiadas se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de difusividad se determinaron a partir de las pendientes de los datos experimentales obtenidos mediante la ley de Curie-Weiss modificada. Los resultados de γ en función del radio iónico se presentan en la Figura 5.3.10 c.

Las cerámicas de BNT-BT dopadas presentan valores muy cercanos a 2, lo que sugiere la obtención de una transición de fase completamente difusa y son más elevados que en el BNT-BT sin dopar. El incremento de los valores de γ podría indicar a un aumento de cierto desorden estructural provocado por la introducción de los diferentes lantánidos en la estructura del BNT-BT.

En la Figura 5.3.11 a. y b. se muestran las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con distintos elementos lantánidos en función de la frecuencia.

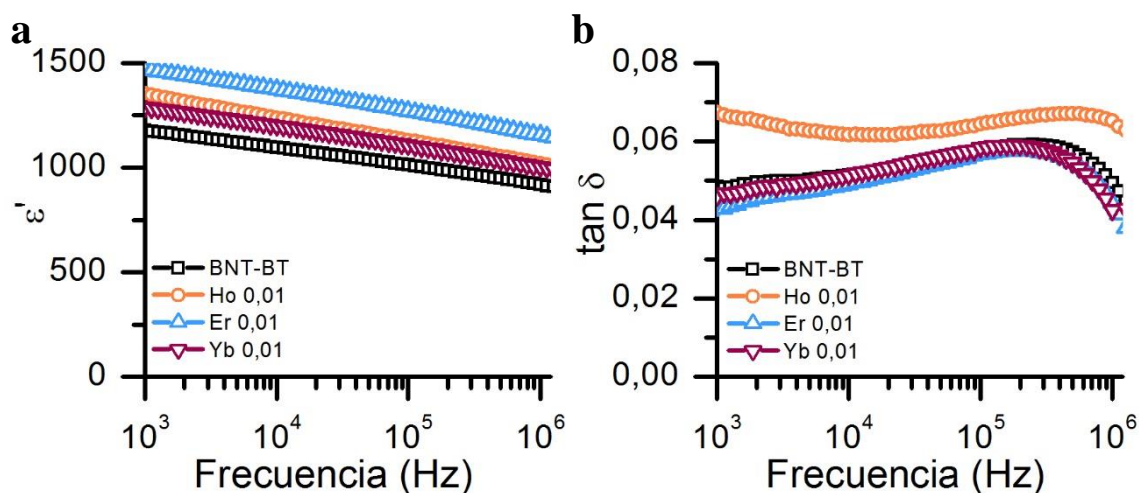


Figura 5.3.11 a. Permitividad relativa y **b.** pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT dopadas con elementos lantánidos.

En todos los casos, el comportamiento observado tanto en la permitividad relativa como en las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia es similar al del BNT-BT sin dopar. La adición de elementos dopantes

provoca un incremento de la permitividad relativa con respecto al BNT-BT sin dopar a temperatura ambiente, así como una ligera disminución de las pérdidas dieléctricas, excepto cuando se dopa el BNT-BT con holmio.

5.3.4 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 5.3.12 a. muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz.

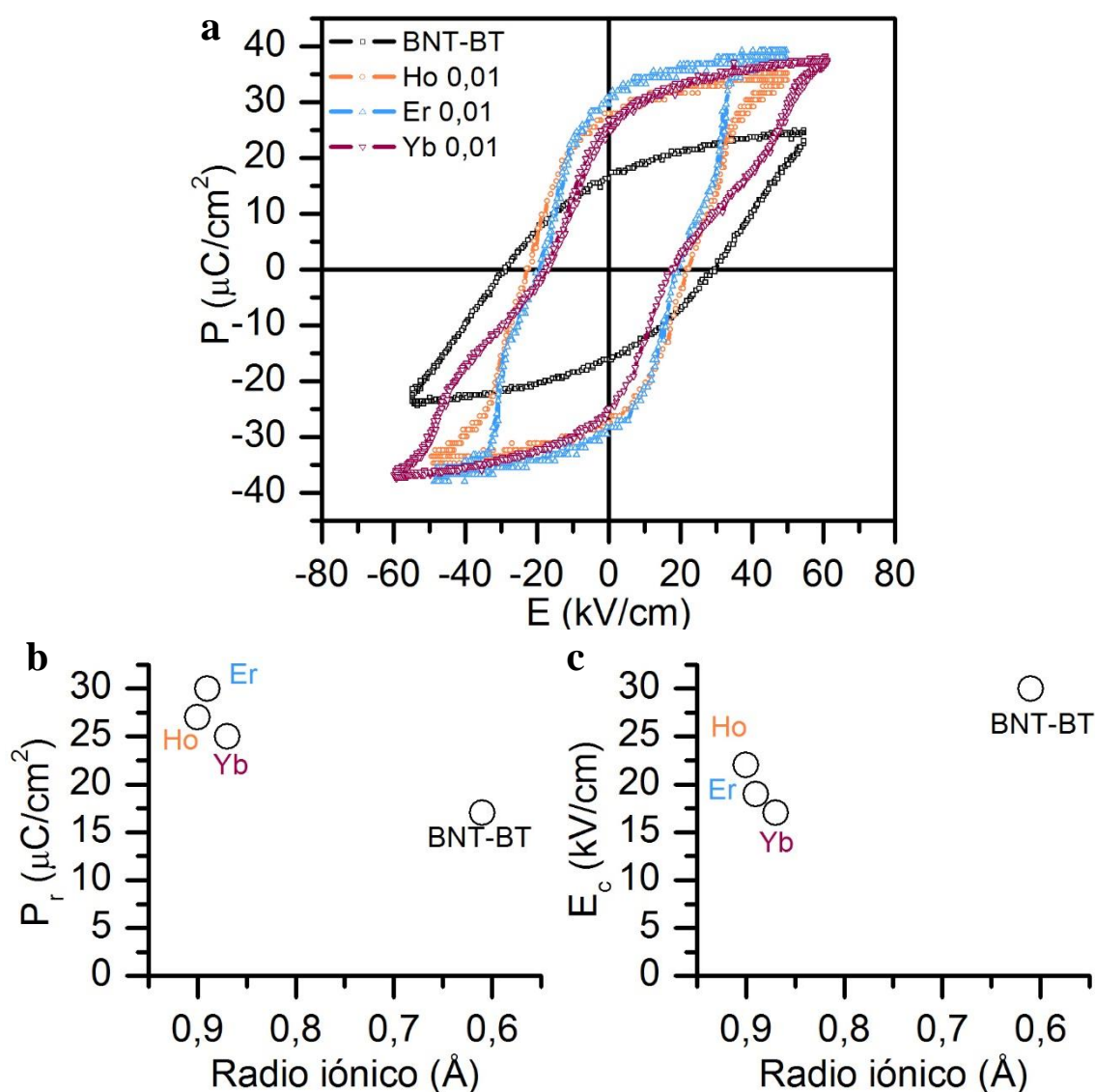


Figura 5.3.12 a. Ciclos de histéresis de las muestras BNT-BT Ln 0,01. **b.** Variación de la polarización remanente, P_r y **c.** del campo coercitivo, E_c , para las muestras de BNT-BT dopadas.

La Figura 5.3.12 b. y c. muestra la evolución de la polarización remanente y el campo coercitivo en función del radio iónico del elemento dopante. En

el caso de la polarización remanente se observa un aumento significativo al dopar el BNT-BT. En cambio, se aprecia una ligera disminución del campo coercitivo. Esta disminución se debe al pinzamiento que presentan los ciclos de histéresis de las cerámicas de BNT-BT dopadas, más notable en la cerámica dopada con iterbio. En la bibliografía se encuentran resultados similares al dopar sistemas basados en BNT con erbio [154], [155].

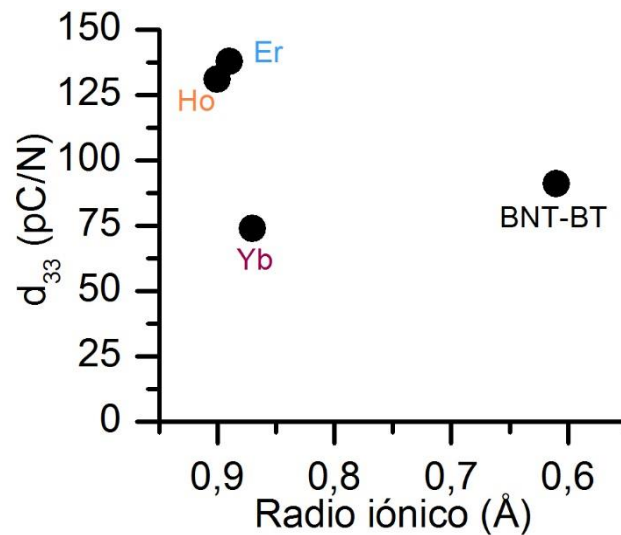


Figura 5.3.13 Evolución del coeficiente piezoeléctrico d_{33} de los materiales basados en BNT-BT dopados con elementos lantánidos, en función del radio iónico del elemento dopante.

Se analizaron también las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas de BNT-BT dopadas. En la Figura 5.3.13 se muestran los valores del coeficiente piezoeléctrico d_{33} . En el caso de las cerámicas dopadas con holmio y erbio se observa el mismo comportamiento, es decir, al introducir una cantidad de elemento dopante, las propiedades piezoeléctricas aumentan. Los valores obtenidos en la cerámica de BNT-BT dopada con erbio son superiores a los que se recogen en la bibliografía para este mismo elemento dopante [155].

5.4 Resumen

En este capítulo se han detallado los efectos de la incorporación de elementos lantánidos de radio pequeño en las cerámicas basadas en el $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$. Para este estudio se ha analizado el efecto de la concentración de dopante incorporando Yb^{3+} en la estructura, y por otro lado, se ha estudiado el efecto del tamaño del elemento lantánido introducido. La concentración de dopante y el tipo de dopante influyen en la posición que ocupan dentro de la estructura, en la microestructura y de una manera significativa en las propiedades funcionales.

Para diferentes concentraciones y distinto tipo de dopante se obtuvieron cerámicas sin la presencia de fases secundarias y con la misma estructura. En todos los casos el análisis estructural muestra la obtención de una simetría pseudocúbica. Para una misma concentración, cuando se dopa con Ho^{3+} , Er^{3+} y Yb^{3+} se observan unas tendencias estructurales que sugieren la incorporación del elemento dopante tanto en la posición A como en la posición B de la perovskita. Al aumentar la concentración de iterbio, las variaciones observadas indican la sustitución mayoritariamente en la posición A.

En relación a los resultados de espectroscopia Raman obtenidos para las cerámicas dopadas con holmio y erbio se observan cambios significativos en los espectros, comparados con el del BNT-BT sin dopar, que pueden ser atribuidos a efectos de luminiscencia ya que estos elementos lantánidos son considerados iones activos a la fotoluminiscencia.

Al analizar la microestructura de las cerámicas preparadas, la morfología se mantiene pero se han observado cambios en el tamaño de grano en función del tipo de dopante, así como de la concentración de iterbio. Al introducir distintos dopantes se obtienen cerámicas con un tamaño de grano similar (Yb^{3+}), ligeramente superior (Er^{3+}) y notablemente inferior (Ho^{3+}) al del BNT-BT sin dopar. Al analizar la influencia de la concentración de dopante, se aprecia una tendencia clara, al aumentar el contenido de iterbio se observa una disminución del tamaño de grano.

Las propiedades dieléctricas de las cerámicas muestran variaciones significativas de las temperaturas de las transiciones de fase, tanto al aumentar la concentración de iterbio, como al variar el tipo de dopante. Así, se puede observar una disminución de la temperatura de la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica al aumentar la concentración de Yb^{3+} y un aumento de la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica. Cabe mencionar que esta transición de fase no se observa en la cerámica con una concentración mayor de iterbio. Para los distintos elementos dopantes se observa un comportamiento similar de las temperaturas, la temperatura que corresponde al máximo de permitividad (T_m) se desplaza a valores menores y la temperatura asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, se desplaza a mayor temperatura. Asimismo, la permitividad relativa de las cerámicas dopadas aumenta tanto a temperatura ambiente como en las temperaturas a las que aparecen las anomalías dieléctricas.

Las medidas de la permitividad relativa y pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente muestran una disminución tanto de la permitividad relativa como de las pérdidas dieléctricas al aumentar la concentración de Yb^{3+} . En el caso de las cerámicas dopadas con distintos elementos dopantes, se aprecian, en todos los casos, valores de permitividad superiores a los observados para el BNT-BT sin dopar y unas pérdidas dieléctricas inferiores, a excepción del BNT-BT dopado con holmio.

Las medidas de piroelectricidad mostraron una pérdida de la polarización en función de la temperatura para la cerámica de BNT-BT dopada con iterbio y $\gamma = 0,02$. Este hecho puede asociarse con el cambio de comportamiento del material de ferroeléctrico a antiferroeléctrico, es decir, la transición de fase no desaparece para esta cerámica, simplemente no se observa en las medidas dieléctricas.

Las cerámicas preparadas con distinta concentración de iterbio muestran variaciones significativas en las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. La introducción de iterbio provoca un aumento de la polarización remanente y una disminución del campo coercitivo, y se obtiene un ciclo de histéresis pinzado. Al aumentar la concentración, se pierde el comportamiento ferroeléctrico. Del mismo modo, el coeficiente

piezoeléctrico disminuye ligeramente al dopar con iterbio y de manera considerable al aumentar la concentración de dopante. Para las cerámicas dopadas con distintos elementos, se aprecia un notable aumento de la polarización remanente y una ligera disminución del campo coercitivo. Esta disminución puede deberse al pinzamiento que presentan los ciclos de histéresis de las cerámicas dopadas. Los resultados de la medición de los ciclos de histéresis a diferentes temperaturas para la cerámica de BNT-BT dopada con iterbio descartan la aparición de la fase antiferroeléctrica a temperatura ambiente. En cuanto a las propiedades piezoeléctricas, el coeficiente piezoeléctrico se ve incrementado notablemente al dopar el BNT-BT con holmio y erbio.

En las medidas dieléctricas en función del campo eléctrico muestran para las cerámicas dopadas con iterbio unos valores del coeficiente Rayleigh y un incremento de la parte real de la permitividad relativa mayores a los del BNT-BT sin dopar, lo que indica una mayor inestabilidad dieléctrica en los materiales dopados con iterbio en comparación con el BNT-BT.

Finalmente, debe destacarse que la introducción en la estructura de pequeñas cantidades de elementos lantánidos de radio pequeño nos permite modular sus propiedades funcionales.

Capítulo 6

Dopaje en la posición B con metales de transición

6.1 Introducción

Las variaciones composicionales de las cerámicas mediante el dopaje modifican las propiedades funcionales de los materiales. En la bibliografía se encuentran trabajos en los que se investigan los efectos de la adición de metales de transición como dopantes en las propiedades funcionales de cerámicas basadas en PZT. Por ejemplo, el dopaje con MnO_2 es ampliamente utilizado para mejorar las propiedades piezoeléctricas de estos sistemas [180].

En el caso de cerámicas basadas en BNT y BNT-BT en la bibliografía también se encuentran algunos trabajos relacionados con el dopaje de MnO_2 [181]–[185], así como con otros elementos dopantes con estado de oxidación IV, tales como zirconio o hafnio. En el caso del BNT-BT, se ha demostrado que la adición de cierta concentración de manganeso en la estructura conlleva una mejora tanto de las propiedades dieléctricas como piezoeléctricas. No obstante, algunos aspectos como el comportamiento ferroeléctrico han sido poco estudiados.

Así, en este capítulo se detallan los resultados obtenidos en la caracterización, estructural, microestructural, dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de los materiales basados en el BNT-BT, dopado en la

posición B de la perovskita con metales de transición del periodo 4 de la tabla periódica con igual o diferente estado de oxidación que el titanio. Se evalúa el efecto de la variación del estado de oxidación del elemento dopante con la correspondiente generación de vacantes de oxígeno.

6.2 Caracterización de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con metales de transición

6.2.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

El análisis estructural de los compuestos $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}(\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_{3-\delta}$ con $y = 0; 0,01$ siendo $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ y Zn , se realizó mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino (DRX). En la Figura 6.2.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas preparadas. En todos los casos se ha obtenido una única fase.

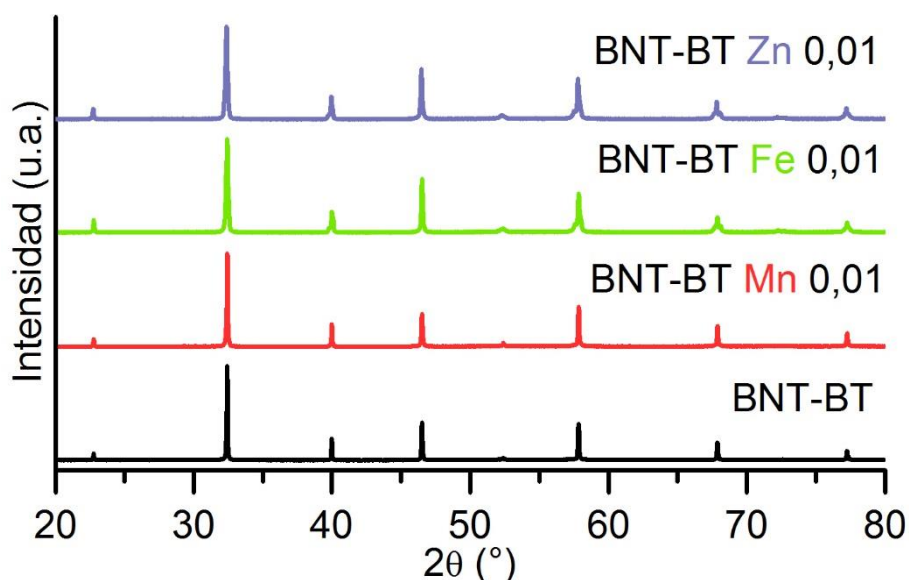


Figura 6.2.1 Diagramas de DRX de las cerámicas BNT-BT M 0,01.

Al analizar los máximos de difracción de las regiones 2θ representados en la Figura 6.2.2 a. y b., se puede observar como los máximos de difracción se desplazan a ángulos mayores o menores dependiendo del agente dopante añadido respecto al BNT-BT sin dopar. Este hecho, junto con la obtención de una única fase, pone de manifiesto que los elementos entran en la estructura del BNT-BT.

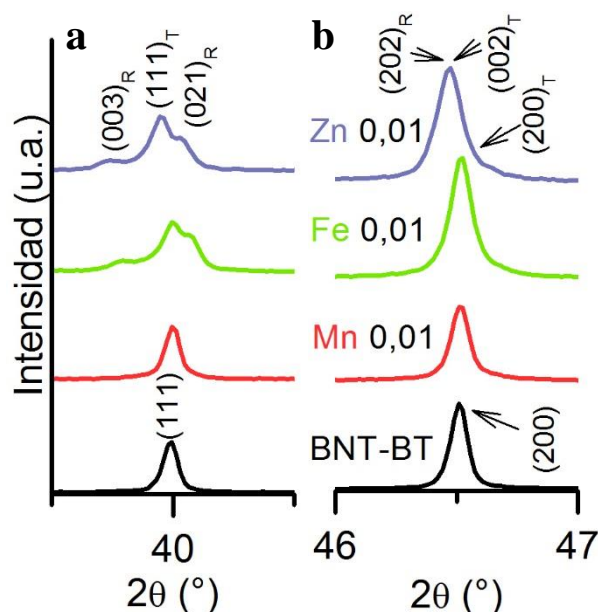


Figura 6.2.2 a. Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **b.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Un examen en detalle del máximo de difracción en el intervalo de 2θ entre $39,5$ - $40,5^\circ$ y 46 - 47° , Figura 6.2.2 a. y b., respectivamente, muestra la presencia de único máximo en las dos regiones del diagrama en el caso de la cerámica de BNT-BT dopada con manganeso, se mantiene la simetría pseudocúbica que presenta el BNT-BT sin dopar. En cambio, en los materiales dopados con hierro y zinc, se observan tres máximos de difracción en el intervalo 2θ entre $39,5$ - $40,5^\circ$ y un único máximo en el intervalo 2θ entre 46 - 47° , que se corresponde con la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal.

Se analizaron los diagramas de difracción de rayos X mediante un ajuste Rietveld, con el objetivo de determinar los parámetros y el volumen de celda y establecer la asignación de los índices de Miller de los compuestos estudiados mediante *FullProf* [77]. En la Figura 6.2.3 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste realizado para el compuesto BNT-BT Mn 0,01 que presenta simetría pseudocúbica y grupo espacial $Pm\bar{3}m$. En la Tabla 6.2.1 se presentan los resultados de los ajustes realizados para todos los materiales.

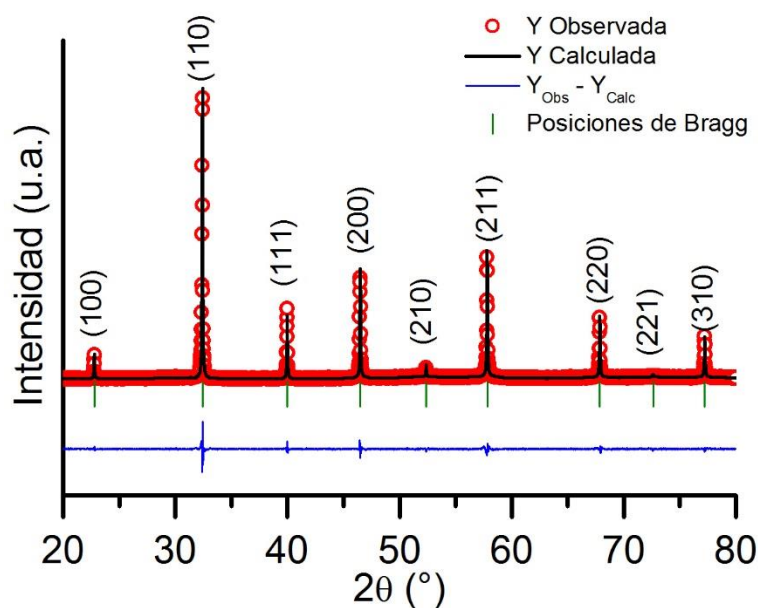


Figura 6.2.3 Diagrama de difracción de rayos X observado, calculado y diferencia para el compuesto BNT-BT Mn 0,01.

Tabla 6.2.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen y variables de ajuste para las cerámicas de BNT-BT M 0,01.

	Sistema cristalino	Fase (%)	Parámetros de celda		V (Å ³)	R _p (%)	χ ²
			a (Å)	c (Å)			
BNT-BT	Pseudocúbico	100	3,9021(8)	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
Mn 0,01	Pseudocúbico	100	3,9025(0)	3,9025(0)	59,43(3)	12,40	1,78
Fe 0,01	Romboédrico	58,1	5,5113(7)	13,5604(4)	356,71(6)	16,70	3,58
	Tetragonal	41,9	3,90422(9)	3,9046(6)	59,51(9)		
Zn 0,01	Romboédrico	55,2	5,5292(0)	13,5174(8)	357,83(9)	10,30	3,40
	Tetragonal	44,8	3,9038(5)	3,9088(8)	59,57(2)		

Los resultados del refinamiento Rietveld muestran una coexistencia entre las fases romboédrica y tetragonal del 58,1 % y 55,2 % de fase romboédrica para las cerámicas de BNT-BT Fe 0,01 y BNT-BT Zn 0,01, respectivamente.

Al analizar la variación de los parámetros y el volumen de celda obtenidos para la cerámica dopada con zinc, corroboran el desplazamiento observado de los máximos de difracción a ángulos menores. El Zn^{2+} presenta un radio iónico de 0,74 Å, mayor que el radio iónico del Ti^{4+} (0,61 Å) [76]. Por lo tanto, la sustitución en la posición B de la perovskita daría lugar a un aumento del volumen de celda y un desplazamiento a ángulos menores.

En el caso de la cerámica dopada con hierro(III), si consideramos el radio iónico del Fe^{3+} (0,65 Å), es ligeramente mayor que el radio iónico del Ti^{4+} (0,61 Å) [76], lo que justifica el aumento del volumen de celda al incorporar el elemento dopante en la posición B de la perovskita.

Finalmente, para la cerámica dopada con manganeso se observa un ligero aumento del volumen de celda. El radio iónico del Mn^{4+} (0,53 Å) es menor que el radio iónico del titanio(IV) y tanto si la sustitución tiene lugar en la posición B o en la posición A de la perovskita debería observarse una disminución del volumen de celda. Así, los resultados obtenidos podrían encontrar su justificación en la presencia de Mn^{2+} (0,83 Å) en la cerámica por la reducción del Mn^{4+} durante la preparación del material, que al presentar un radio iónico superior al del titanio, aumentaría el volumen de la celda.

Para estudiar la posible reducción del manganeso se optó por la resonancia paramagnética de espín electrónico (EPR). Al aplicar un campo magnético, los términos o niveles energéticos se desdoblan en sus estados debido al efecto Zeeman electrónico. Mediante EPR se estudian las transiciones energéticas entre dos estados, al aplicar una onda electromagnética de frecuencia adecuada.

Al aplicar un campo magnético externo a un electrón aislado, las dos componentes del espín $S = 1/2$ se desdoblan según sus energías $\pm 1/2 g\beta H$. El valor de g para el electrón libre es $\sim 2,00$. Dado que la población de los dos estados no es la misma, para cualquier campo magnético hay una radiación electromagnética de energía $E = h\nu$ que provocará resonancia entre estos dos estados.

Esta técnica es una excelente herramienta para la identificación de los metales de transición que se utilizan como dopantes en diferentes sistemas [186]–[191]. Es capaz de proporcionar información sobre el estado de oxidación de los iones paramagnéticos, la simetría local de su posición en la red y la fuerza del campo eléctrico. Además, las medidas de EPR permiten determinar el grado de asociación de las vacantes de oxígeno con los defectos paramagnéticos [186], [192].

Los iones de manganeso poseen una propiedad particular, pueden estar presentes en varios estados de oxidación. En este caso, la información más importante que ofrece el EPR en el estudio del dopaje con manganeso, es la capacidad de determinar el estado de oxidación del manganeso en las cerámicas. De este modo, el manganeso puede presentar tres estados de oxidación: Mn^{4+} ($3d^3$ $S = 3/2$), Mn^{3+} ($3d^4$ $S = 2$ spin alto) y Mn^{2+} ($3d^5$ $S = 5/2$ spin alto). A modo de ejemplo, en la Figura 6.2.4 se representan los niveles de energía en función del campo magnético aplicado para los estados de spin $S = 2$ y $S = 5/2$. De acuerdo con la teoría, el Mn^{3+} solamente presenta señales en el EPR extremadamente débiles por lo que no pueden ser evaluadas en este estudio [192].

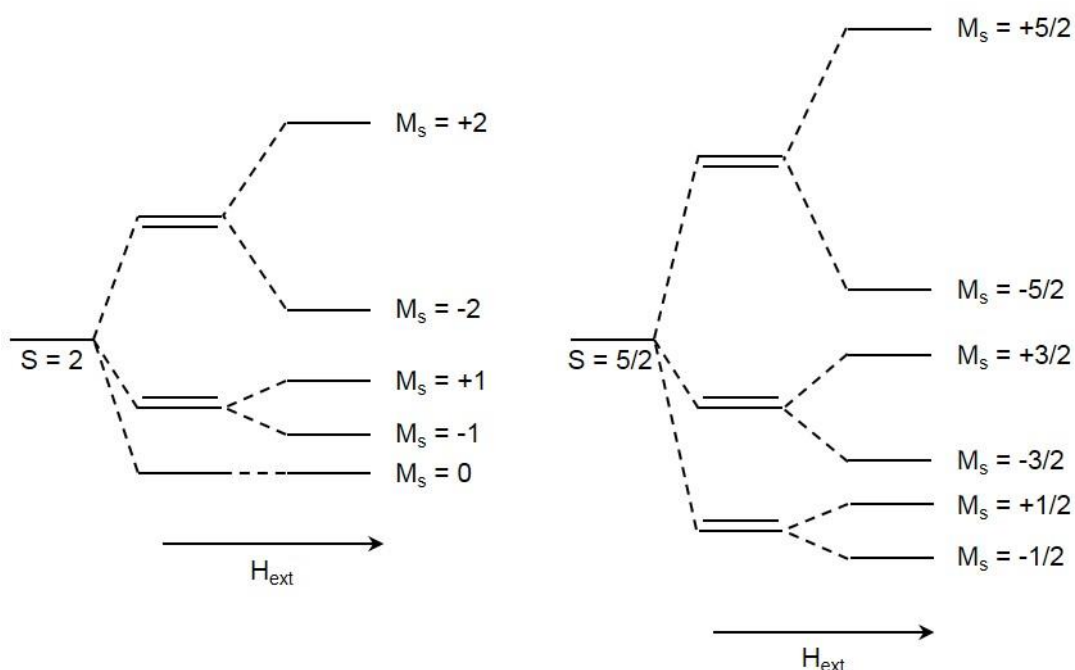


Figura 6.2.4 Esquema del desdoblamiento a campo nulo ($H_{\text{ext}} = 0$) y efecto Zeeman ($H_{\text{ext}} \neq 0$) para los estados de spin $S = 2$ y $S = 5/2$.

En la Figura 6.2.5 se muestra el espectro de EPR correspondiente a la cerámica de BNT-BT Mn 0,01.

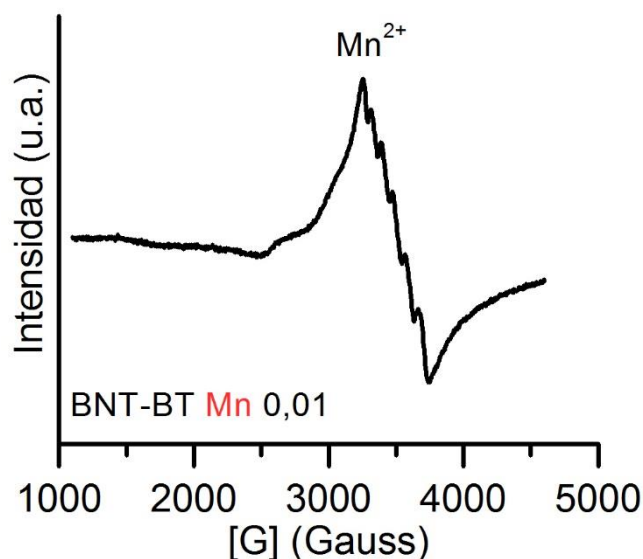


Figura 6.2.5 Espectro EPR de la cerámica de BNT-BT dopada con manganeso $y = 0,01$.

Tal y como se puede observar, aparece un sexteto centrado a un valor G de aproximadamente 3400 Gauss ($g \sim 2$) que se corresponde con la existencia de Mn^{2+} en la cerámica estudiada [180], [187], [193]. El espectro muestra el típico desdoblamiento que se asocia a las transiciones que presenta el manganeso(II) además de la interacción hiperfina del manganeso debido a la interacción con el isótopo ^{55}Mn con $I = 5/2$ [190], [192], [194].

De acuerdo con lo hallado en la bibliografía [180], [187], la presencia de Mn^{4+} en el material debería confirmarse por la aparición de una banda ancha a aproximadamente 1500 Gauss. En el espectro de EPR de la cerámica de BNT-BT dopada con manganeso no se observa ninguna banda alrededor de 1500 Gauss. Sin embargo, no se puede descartar la presencia de manganeso(IV) en la cerámica, puesto que pequeñas cantidades de manganeso podrían no detectarse mediante EPR.

Por lo tanto, estos resultados justifican el aumento de volumen observado en el ajuste Rietveld del diagrama de difracción de rayos X por la presencia de Mn^{2+} en la estructura del BNT-BT.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales cerámicos de BNT-BT M 0,01 se presentan en la Figura 6.2.6. En todos los casos se observan las típicas bandas asociadas al BNT-BT, compuesto por bandas anchas centradas en $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (A), $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B), $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (C) y $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (D).

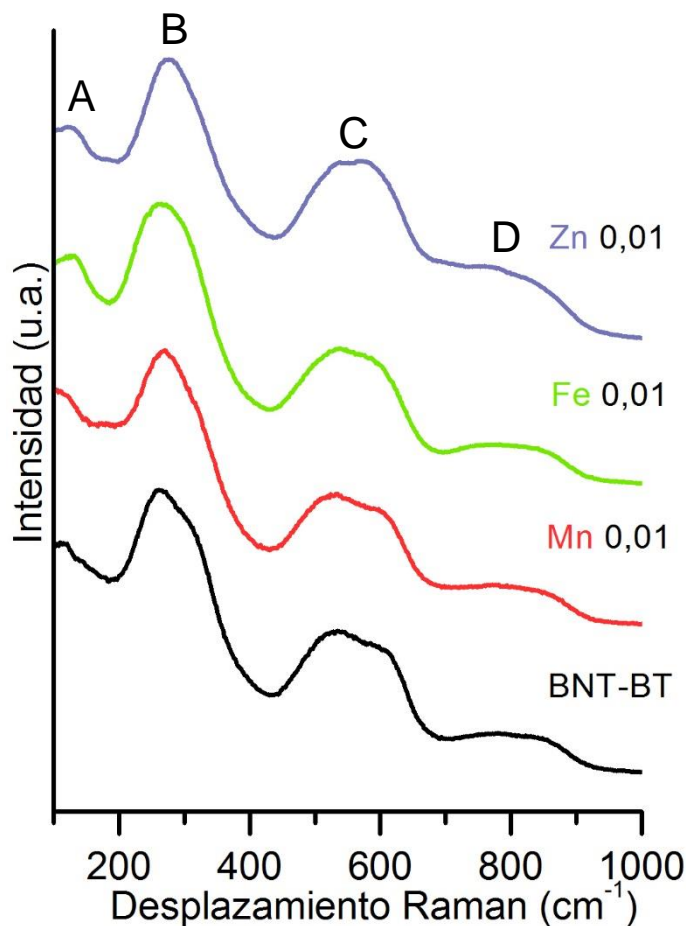


Figura 6.2.6 Espectros Raman de las cerámicas de BNT-BT dopadas con diferentes elementos dopantes.

Para estudiar en detalle las variaciones observadas en la posición y la forma de las bandas de los espectros Raman de las cerámicas estudiadas, se presenta en la Figura 6.2.7 a-d la deconvolución de los diferentes modos de vibración.

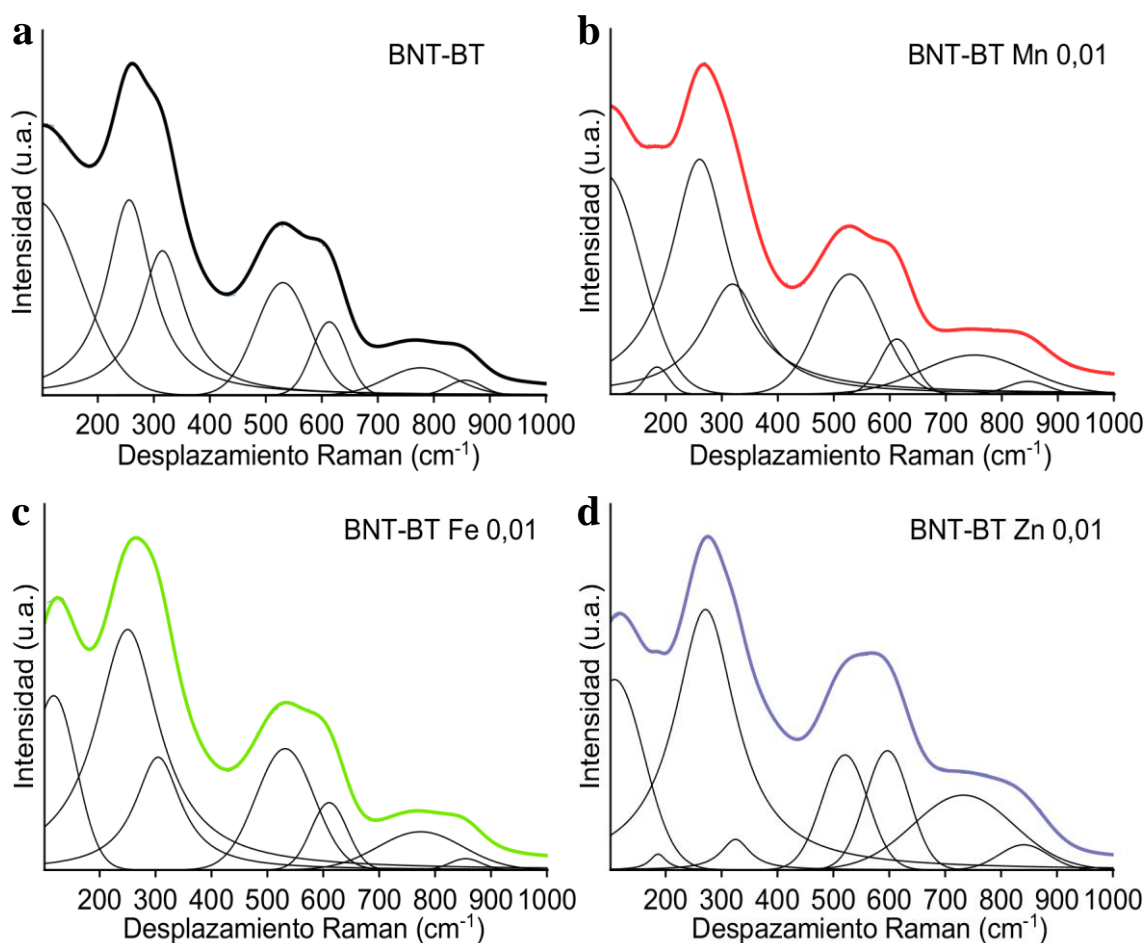


Figura 6.2.7 Espectros Raman de **a.** BNT-BT **b.** BNT-BT Mn 0,01 **c.** BNT-BT Fe 0,01 y **d.** BNT-BT Zn 0,01. La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

Se aprecia la aparición de una banda alrededor de 200 cm^{-1} en el caso de las cerámicas de BNT-BT Mn 0,01 y BNT-BT Zn 0,01 similar a la obtenida en algunas de las cerámicas presentadas en este trabajo y se atribuye al desdoblamiento del modo asociado a la vibración A-O. Este hecho puede justificarse por las distorsiones que producen el Mn^{2+} y el Zn^{2+} en la estructura que afectan al modo de vibración A-O.

Además, tal y como se puede observar, la banda situada en la región entre 200 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , asociada al modo de vibración A_1 dominado por las vibraciones Ti-O, varía la forma según el elemento dopante introducido. Estos cambios pueden ser debidos a la distorsión en los ángulos O-B-O de los octaedros BO_6 producida por la incorporación de M^{n+} en la estructura perovskita. Además, esta banda es sensible a la presencia de transiciones estructurales, de esta forma, los resultados obtenidos mediante

espectroscopia Raman están de acuerdo con la difracción de rayos X, las cerámicas de BNT-BT dopadas con hierro y zinc presentan la coexistencia de una estructura romboédrica y tetragonal, mientras que la cerámica dopada con manganeso mantiene la estructura pseudocúbica que presenta el BNT-BT.

6.2.2 Análisis microestructural

Las micrografías SEM de los materiales de BNT-BT M 0,01 se muestran en la Figura 6.2.8 a-d. La morfología observada para las diferentes cerámicas dopadas es la típica de los sistemas basados en el BNT-BT, se obtuvieron granos cuboidales, a excepción de la cerámica dopada con zinc, donde se pierde ligeramente la forma cuboidal y se observan granos con formas algo más redondeadas. La microestructura de las muestras de BNT-BT dopadas presentan en todos los casos, una variación del tamaño de grano, más notable en el caso de la cerámica dopada con manganeso y zinc.

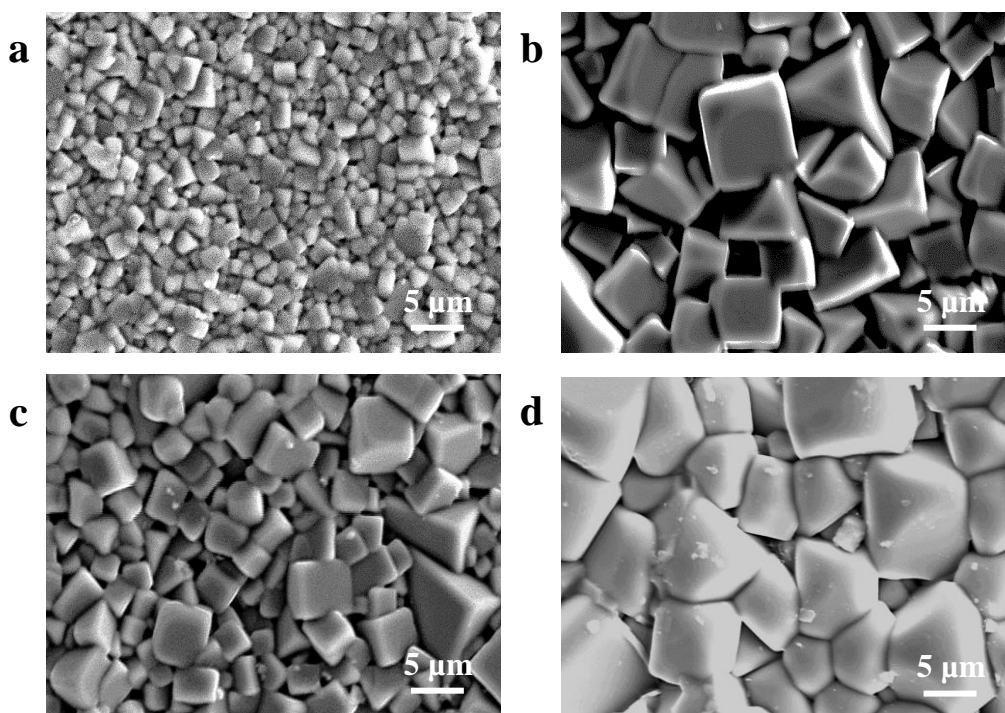


Figura 6.2.8 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT **a.** sin dopar, y dopados con **b.** Mn 0,01, **c.** Fe 0,01 y **d.** Zn 0,01.

Se analizaron mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 6.2.9.

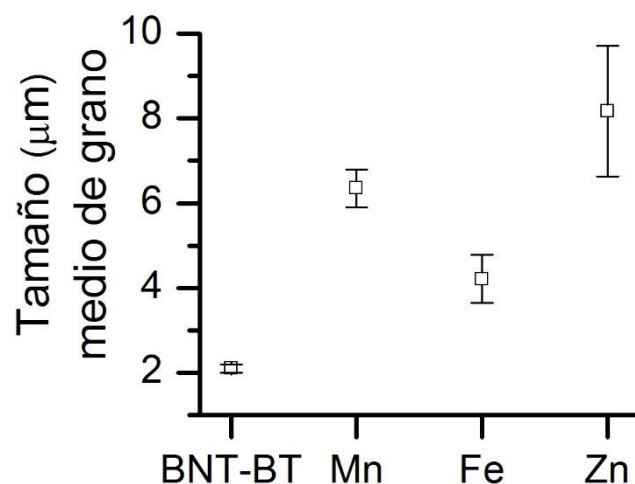


Figura 6.2.9 Evolución del tamaño medio de grano en función del elemento dopante.

Así, se puede apreciar como la adición de pequeñas cantidades de Mn, Fe y Zn en la posición B de la perovskita promueve el crecimiento de grano. En todos los casos, los materiales presentan un tamaño de grano mucho mayor al observado en el caso del BNT-BT sin dopar, $\sim 2,1 \mu\text{m}$. Este crecimiento de grano puede deberse a la generación de vacantes de oxígeno en la estructura del BNT-BT, que como es sabido, en estos tipos de sistemas, son beneficiosas para el transporte de masa durante la sinterización [144]. La sustitución del Ti^{4+} por cationes con estado de oxidación menor en el centro de los octaedros de la estructura del BNT-BT produce un exceso de cargas negativas. Para mantener la neutralidad eléctrica del sistema, se crean vacantes de oxígeno para compensar las cargas negativas formadas.

En las cerámicas dopadas con metales de transición también se observaban regiones con morfologías y composiciones diferentes. En la Figura 6.2.10 a-d, se presentan las micrografías SEM y BSE de la cerámica de BNT-BT dopada con hierro y zinc, a modo de ejemplo. Se analizaron las diferentes zonas mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS).

Los resultados de los análisis llevados a cabo mediante EDS evidencian una variación de los elementos presentes en función de las distintas regiones observadas en la Figura 6.2.10 c. Así, la zona A, que es mayoritaria, está formada por bismuto, sodio y titanio. Sin embargo, la

región minoritaria marcada como B, muestra una morfología muy similar y es rica en bario, titanio y zinc. Las cerámicas de BNT-BT dopadas con manganeso y hierro presentan resultados similares.

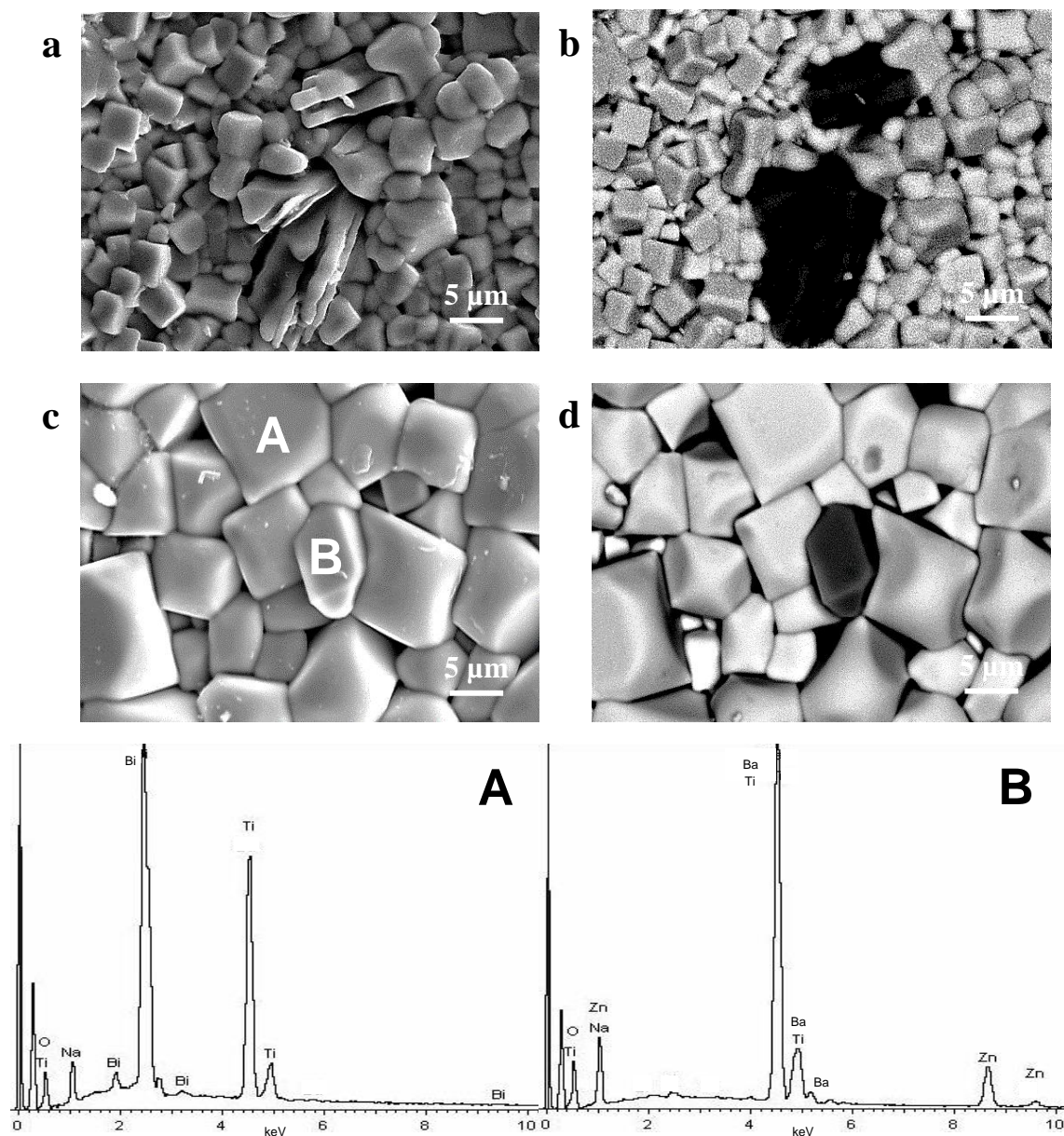


Figura 6.2.10 Micrografías de los materiales cerámicos basados en BNT-BT dopados con **a.** Fe 0,01 SEM **b.** Fe 0,01 BSE **c.** Zn 0,01 SEM **d.** Zn 0,01 BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **c.**

6.2.3 Propiedades dieléctricas

En la Figura 6.2.11 a. se presenta la variación de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura a 1 kHz para las diferentes composiciones.

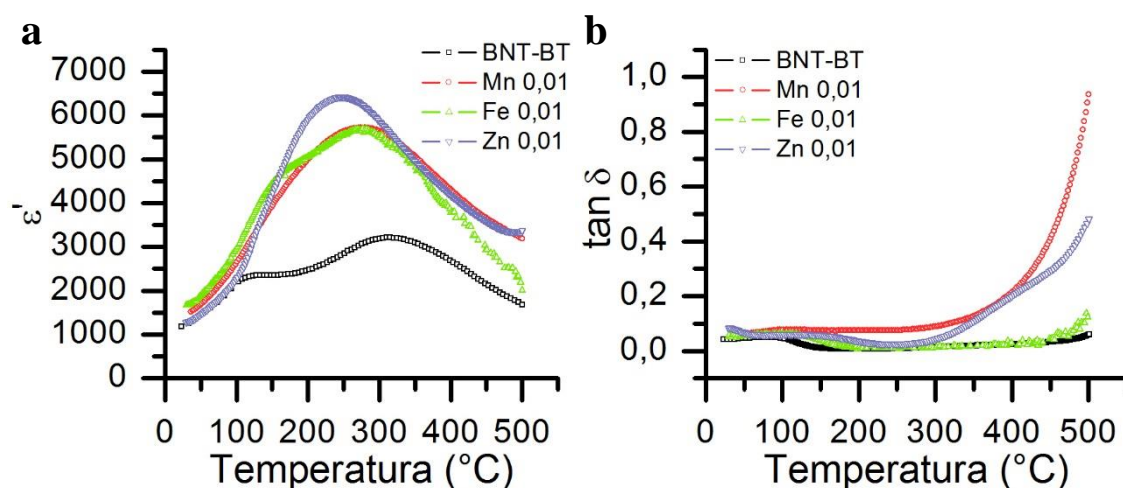


Figura 6.2.11 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT dopadas.

Para la cerámica dopada con hierro, se observa el mismo comportamiento que en el BNT-BT sin dopar: una anomalía dieléctrica alrededor de 100-150 °C asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica (T_d); y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura, alrededor de 300 °C, que corresponde a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), donde la permitividad alcanza su valor máximo. En cambio, para las cerámicas dopadas con manganeso y con zinc, únicamente se observa la anomalía dieléctrica que aparece a mayor temperatura. Estos resultados son similares a los que se recogen en la bibliografía para estos tipos de elementos dopantes en sistemas basados en el BNT-BT [185], [195]. En todos los casos, los valores de permitividad relativa son mayores que los obtenidos para el BNT-BT sin dopar, tanto a temperatura ambiente como en las diferentes anomalías dieléctricas.

La temperatura de la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica se desplaza hacia valores menores en las cerámicas dopadas en comparación con el BNT-BT sin dopar. Además, en la cerámica de BNT-BT Fe 0,01 se observa un desplazamiento de la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica a mayor temperatura, ampliando así el intervalo de temperaturas en el que la cerámica presenta fase ferroeléctrica.

Las pérdidas dieléctricas, Figura 6.2.11 b., se mantienen con valores bajos al dopar con los diferentes elementos similares a los obtenidos en el BNT-

BT sin dopar, hasta temperaturas cercanas a la T_m , donde las pérdidas dieléctricas aumentan de manera considerable en el caso de la cerámica dopada con manganeso y con zinc.

Con el objetivo de apreciar con mayor detalle las características de las anomalías dieléctricas asociadas a las diferentes transiciones de fase de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz), para todas las muestras. A modo de ejemplo, se muestran los resultados obtenidos en el caso del BNT-BT Zn 0,01 en la Figura 6.2.12 a.

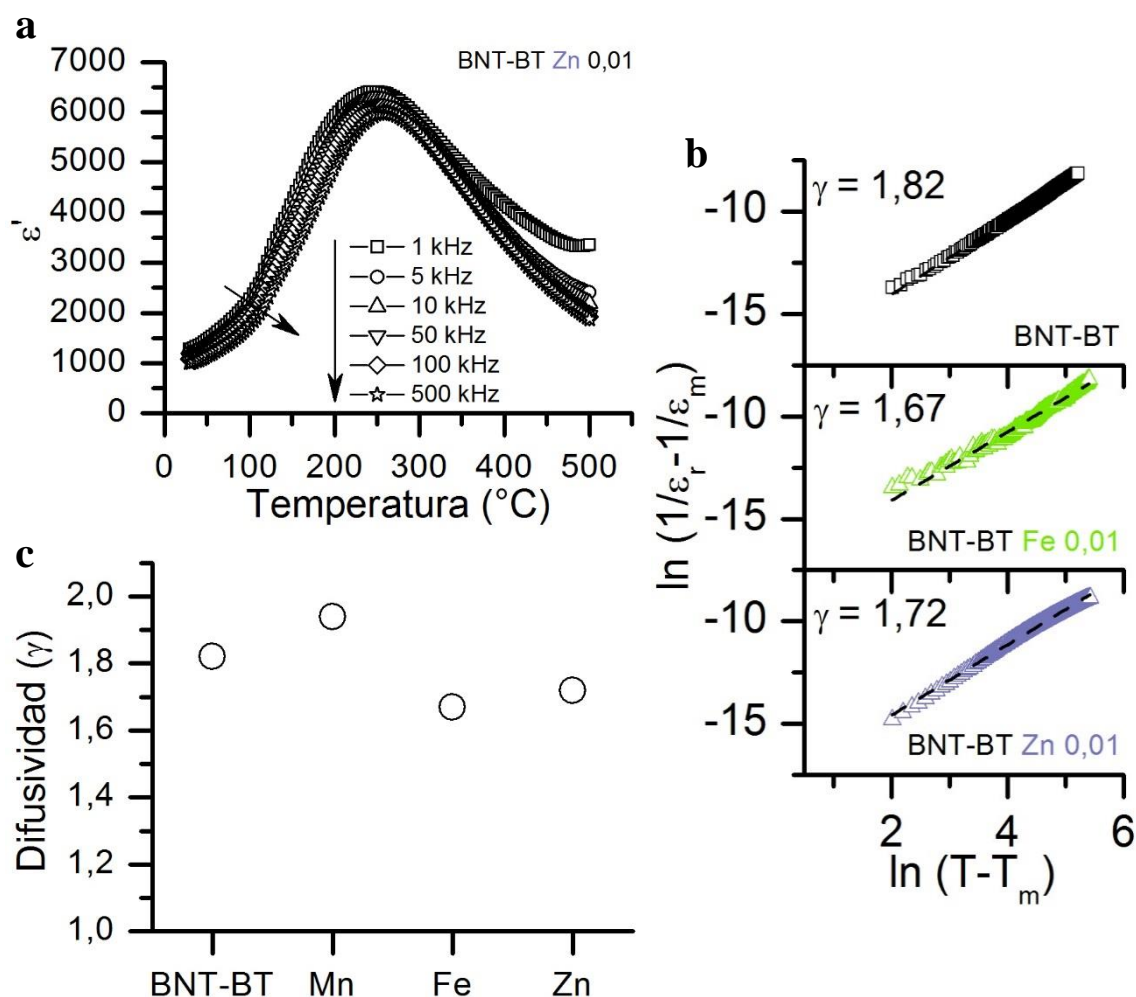


Figura 6.2.12 a. Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para el BNT-BT Zn 0,01. **b.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con metales de transición, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. **c.** Evolución de la difusividad γ en función del radio iónico del lantánido introducido.

En todos los casos se observa el mismo comportamiento, la permitividad relativa presenta una fuerte dependencia de la frecuencia alrededor de la transición de fase, carácter típico de una transición de fase de tipo relaxor. En la cerámica dopada con hierro, además, el máximo de permitividad es bastante ancho e independiente de la frecuencia, comportamiento típico de una transición de fase de tipo difusa. Tal y como se ha comentado anteriormente, este hecho, podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que presentan desorden local dentro de la estructura.

Para evaluar con mayor detalle la evolución de la difusividad, γ , de las cerámicas de BNT-BT dopadas se empleó la ley de Curie-Weiss modificada [101]. La Figura 6.2.12 b. muestra la representación de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas de BNT-BT dopadas con distintos elementos. Todas las cerámicas estudiadas se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de γ se determinaron a partir de la pendiente de la recta de los datos experimentales obtenidos mediante la Ley de Curie-Weiss modificada. Los resultados en función del elemento dopante se presentan en la Figura 6.2.12 c.

Los valores de difusividad más bajos obtenidos son para las cerámicas de BNT-BT Fe 0,01 y BNT-BT Zn 0,01, 1,67 y 1,72 respectivamente; mientras que la cerámica dopada con manganeso presenta un valor de 1,94, correspondiente a la obtención de una transición de fase completamente difusa. Estos valores de γ podrían indicar, por un lado, la estabilización de una estructura con cierto desorden local; y por otro lado, la formación de nanoregiones, o bien una combinación de ambas contribuciones, que podrían originar el comportamiento difuso para las cerámicas de BNT-BT M 0,01. Por lo tanto, el comportamiento difuso estaría asociado al mayor desorden generado en la posición B de la perovskita, junto con la formación de vacantes aniónicas.

En la Figura 6.2.13 a. y b. se muestran las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas basadas en BNT-BT dopadas con distintos elementos en función de la frecuencia.

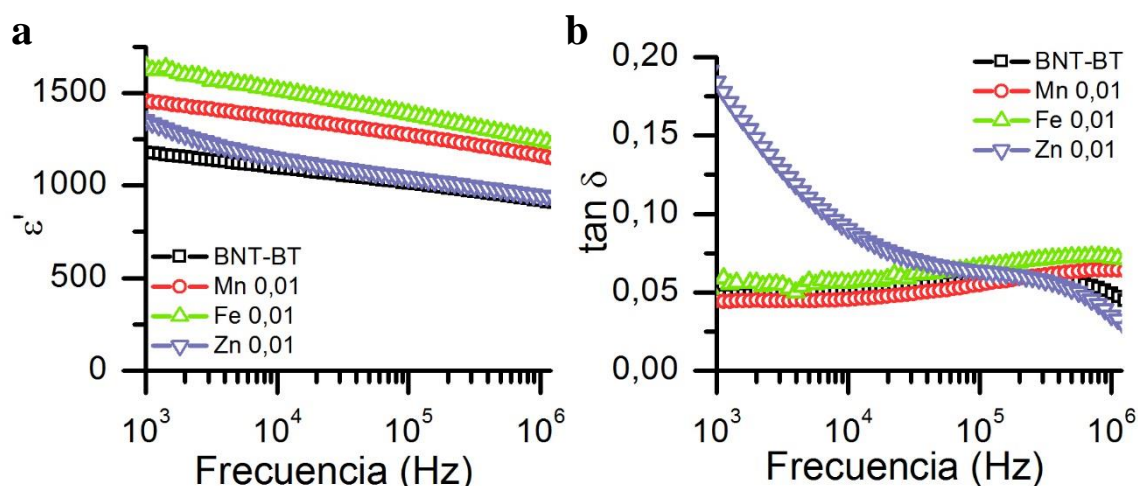


Figura 6.2.13 a. Permitividad relativa y **b.** pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT dopadas.

La adición de elementos dopantes provoca un incremento de la permitividad relativa respecto al BNT-BT sin dopar, más notable en el caso de la cerámica dopada con hierro. Además, en el caso de la cerámica dopada con manganeso, a temperatura ambiente la variación del valor de la permitividad relativa en función de la frecuencia es mucho más estable que para el resto de cerámicas dopadas. En cuanto a las pérdidas dieléctricas, los valores obtenidos para el BNT-BT sin dopar se mantienen iguales al dopar con manganeso y hierro; sin embargo, la cerámica dopada con zinc presenta unos valores de pérdidas dieléctricas elevados a bajas frecuencias que van disminuyendo a medida que aumenta la frecuencia.

6.2.4 Propiedades piroeléctricas

Puesto que mediante la representación de la permitividad relativa en función de la temperatura, no se distinguía con claridad la temperatura de despolarización de las cerámicas de BNT-BT dopadas con manganeso y con zinc, se llevaron a cabo medidas de piroelectricidad. Un método para determinar directamente la T_d es mediante la medida de la corriente de despolarización inducida térmicamente descrita por Bucci y Fieschi [104]. Esta medida nos permite conocer de manera más exacta a qué temperatura se da y de qué manera ocurre.

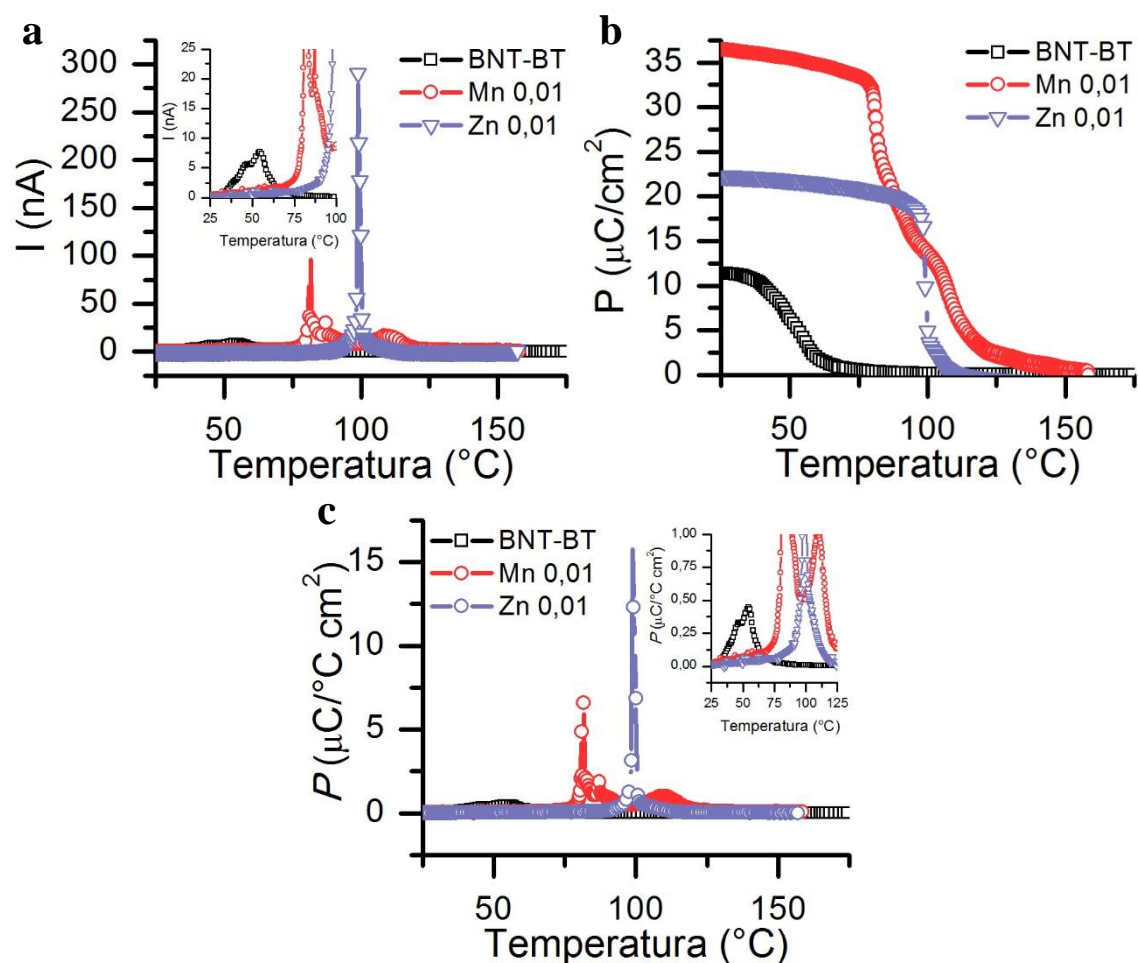


Figura 6.2.14 a. Densidad de corriente piroeléctrica, I , en función de la temperatura **b.** Evolución de la polarización, P , con la temperatura **c.** Dependencia del coeficiente piroeléctrico, P , con la temperatura, para las cerámicas de BNT-BT sin dopar y dopadas con manganeso y zinc.

La Figura 6.2.14 a. muestra la corriente piroeléctrica (I) en función de la temperatura, entre 25°C y 175°C , para el BNT-BT sin dopar y dopado con diferentes elementos. En todos los casos se observa un máximo, que aumenta de manera notable en el caso de la cerámica dopada con zinc. Este máximo se relaciona con la temperatura en la cual los dipolos se reorientan, y por tanto, la despolarización de las muestras, previamente polarizadas, puede ser investigada.

La evolución de la polarización (P) en función de la temperatura se presenta en la Figura 6.2.14 b. De la misma manera que en el BNT-BT sin dopar, se observa una caída de la polarización a medida que aumenta la temperatura en las cerámicas de BNT-BT dopadas y se da a una temperatura más alta que en el caso de la cerámica de BNT-BT sin dopar.

De manera que, al dopar con manganeso y zinc, del mismo modo que pasaba en la cerámica de BNT-BT dopada con hierro, se amplía el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico.

Se calculó el coeficiente piroeléctrico (P) de las cerámicas en función de la temperatura de acuerdo con el método Byer-Roundy [111]. En la Figura 6.2.14 c. se representa su dependencia con la temperatura para las diferentes cerámicas de BNT-BT. El coeficiente piroeléctrico se define como el movimiento de la polarización espontánea inducido por un cambio de temperatura [112]. Por lo tanto, el máximo del coeficiente piroeléctrico puede ser considerado como el punto donde la cerámica pierde la polarización con el incremento de temperatura. Finalmente, de los resultados obtenidos, se puede concluir que la temperatura del valor máximo del coeficiente piroeléctrico corresponde a la temperatura de despolarización (T_d).

6.2.5 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 6.2.15 a. muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz.

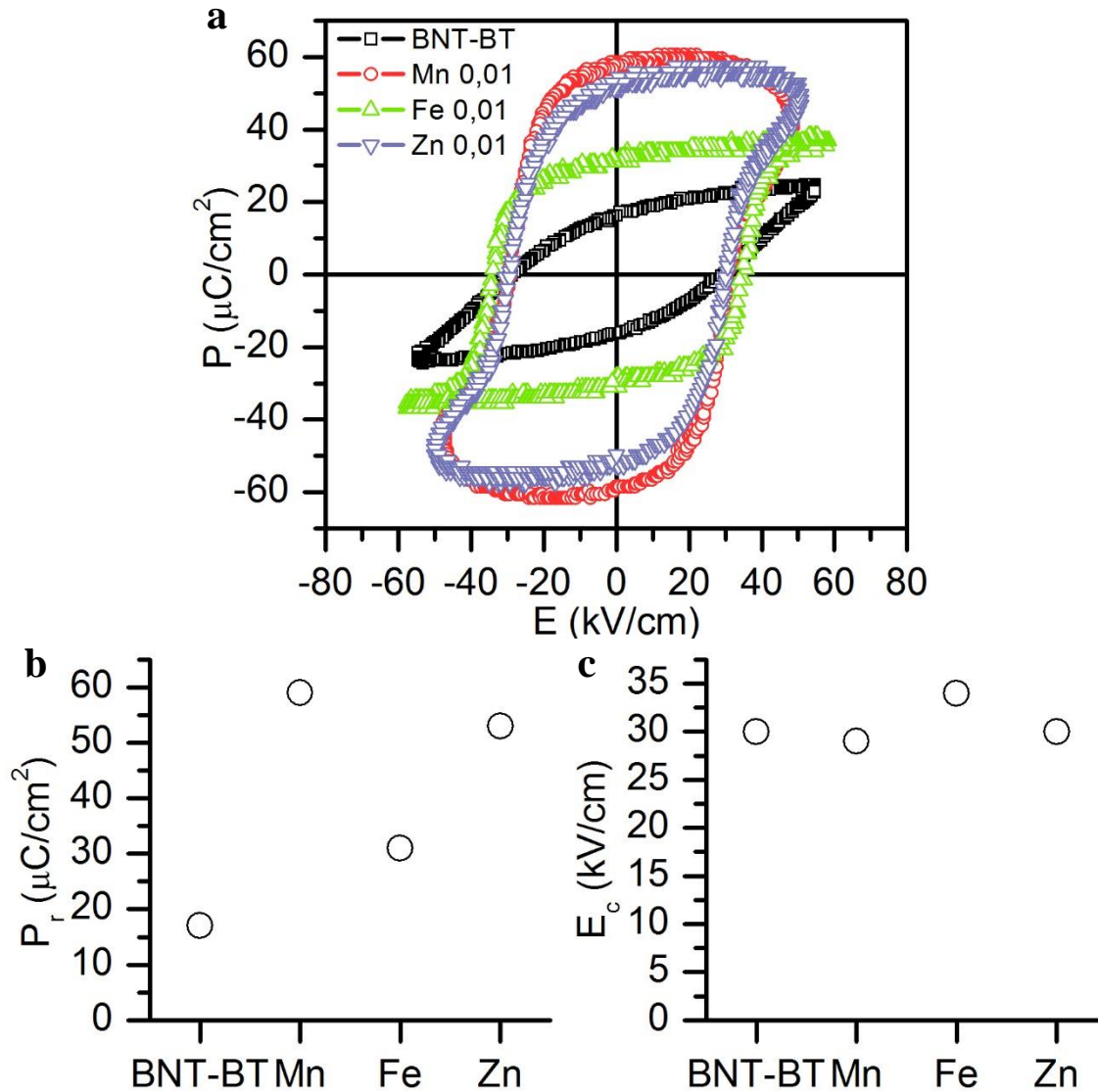


Figura 6.2.15 a. Ciclos de histéresis de las muestras de BNT-BT M 0,01. **b.** Variación de la polarización remanente, P_r , y **c.** del campo coercitivo, E_c , para las muestras de BNT-BT dopadas.

La Figura 6.2.15 b. y c. muestra la evolución de P_r y E_c con el elemento dopante, respectivamente. En el caso de la cerámica de BNT-BT dopada con hierro se observa un aumento de ambos parámetros. Por un lado, estos resultados indican, que al dopar el BNT-BT en la posición B de la perovskita se genera un mayor número de dominios efectivos que contribuyen a aumentar la polarización remanente. Por otro lado, el aumento del campo coercitivo indica que el material se endurece, es decir, es necesario aplicar un campo eléctrico mayor para mover los dominios.

Se puede apreciar en la Figura 6.2.15 a. como el comportamiento ferroeléctrico de las cerámicas de BNT-BT dopadas con manganeso y zinc es similar, los ciclos de histéresis no llegan a saturar. Por lo tanto, el aumento de la polarización remanente en estos materiales puede deberse a la influencia de efectos conductivos por la presencia de vacantes aniónicas. Así, estos resultados están de acuerdo con la presencia de Mn^{2+} en la cerámica de BNT-BT Mn 0,01 puesto que implica la aparición de vacantes aniónicas como en el caso del Zn^{2+} que producen efectos similares en la estructura del material.

Se analizaron también los valores del coeficiente piezoeléctrico d_{33} (pC/N) de las cerámicas de BNT-BT dopadas, Figura 6.2.16. En el caso de la cerámica dopada con manganeso y con hierro se observa como al introducir cierta cantidad de elemento dopante, el coeficiente piezoeléctrico aumenta en comparación con el obtenido para el BNT-BT sin dopar.

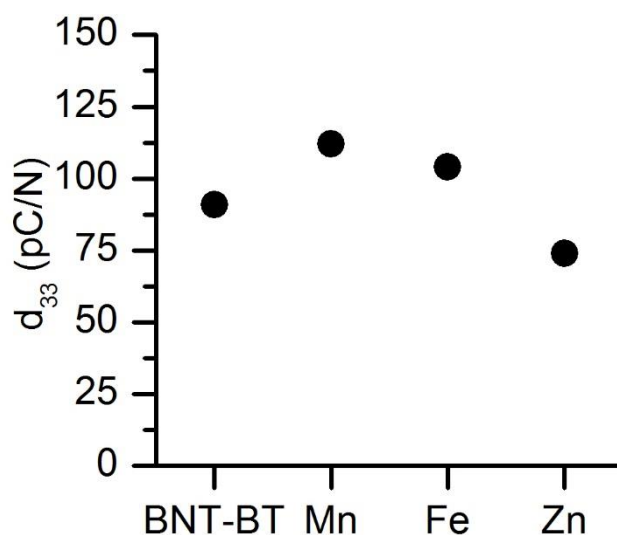


Figura 6.2.16 Evolución del coeficiente piezoeléctrico, d_{33} , de los materiales basados en BNT-BT.

6.3 Resumen

La adición en la posición B de la perovskita de metales de transición del periodo 4 de la tabla periódica, con igual o diferente estado de oxidación, y la consiguiente generación de vacantes de oxígeno ha sido objeto de estudio de este capítulo. Se ha analizado el efecto de la introducción de distintos metales de transición que modifican de manera importante la estructura, microestructura y propiedades funcionales de las cerámicas preparadas.

Los desplazamientos de los máximos de difracción de rayos X y los ajustes se corresponden con la introducción en la posición B de la perovskita de los diferentes metales en sustitución del titanio. En cambio, se observan estructuras distintas en función del elemento dopante. La cerámica dopada con manganeso mantiene la estructura pseudocúbica mientras que las cerámicas de BNT-BT dopadas con hierro y zinc presentan coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal.

El tipo de metal introducido modifica de una manera significativa la microestructura de la cerámica obteniéndose granos cuboidales, a excepción de la cerámica dopada con zinc, donde se observan granos con formas redondeadas. Asimismo, la adición de metales de transición aumenta notablemente el tamaño de grano del BNT-BT. Este efecto es mucho más acusado al dopar con manganeso y zinc. El crecimiento de grano puede deberse a la generación de vacantes de oxígeno en la estructura del BNT-BT que son beneficiosas para el transporte de masa durante la sinterización.

El análisis del comportamiento dieléctrico de las cerámicas preparadas muestra un valor de permitividad relativa superior al obtenido para el BNT-BT sin dopar, tanto a temperatura ambiente como en las diferentes anomalías dieléctricas. La cerámica dopada con manganeso, presenta una mayor estabilidad del valor de la permitividad relativa a temperatura ambiente en función de la frecuencia. En todos los casos, la temperatura de la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica se desplaza a valores menores. Cabe destacar que la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica solo se observa en la cerámica de BNT-BT dopada con

Fe^{3+} y, se desplaza a temperaturas más elevadas con el dopaje. Las pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente se mantienen con valores bajos al dopar con los diferentes elementos hasta temperaturas cercanas a la temperatura del máximo de permitividad donde las pérdidas dieléctricas aumentan de manera considerable en el caso de la cerámica dopada con manganeso y con zinc.

Se llevaron a cabo medidas de piroelectricidad para la cerámica de BNT-BT dopada con manganeso y zinc. Los resultados de la polarización en función de la temperatura mostraron una caída al aumentar la temperatura. Este hecho se corresponde con el cambio de comportamiento del material de ferroeléctrico a antiferroeléctrico. De manera que, al dopar con manganeso y zinc, del mismo modo que pasaba en la cerámica de BNT-BT dopada con hierro, se amplía el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico.

Las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas dopadas con metales de transición con diferente estado de oxidación muestran variaciones significativas. Por un lado, al dopar con Fe^{3+} se observa un aumento tanto de la polarización remanente y el campo coercitivo. Por otro lado, se puede apreciar un comportamiento ferroeléctrico similar para las cerámicas de BNT-BT dopadas con manganeso y zinc, los ciclos no llegan a saturar y se obtienen valores de polarización remanente notablemente elevados que pueden deberse a la influencia de efectos conductivos por la presencia de vacantes aniónicas. Así, se llevó a cabo un estudio del estado de oxidación del manganeso mediante EPR revelando la presencia de Mn^{2+} en el material, lo que confirmaría el comportamiento observado para esta cerámica. En cuanto a las propiedades piezoeléctricas, las cerámicas dopadas con manganeso y hierro presentan un aumento del coeficiente piezoeléctrico, siendo este efecto mayor para la cerámica dopada con manganeso.

Finalmente, tal y como se ha podido comprobar, la introducción de metales de transición en la posición B de la perovskita modifica tanto la estructura como la microestructura de las cerámicas. De manera más significativa, el dopaje aceptor y la consiguiente generación de vacantes aniónicas influyen en las propiedades funcionales del material. Así, con

este tipo de dopaje se puede modular tanto la estructura como el tamaño de grano de las cerámicas y, especialmente, sus propiedades funcionales.

Capítulo 7

Preparación mediante el método Pechini de cerámicas y capas delgadas

7.1 Introducción

Generalmente, las cerámicas basadas en el titanato de bismuto y sodio se preparan mediante reacción en estado sólido. Sin embargo, recientemente se han publicado trabajos de investigación centrados en la preparación de estos materiales mediante métodos químicos, tales como sol-gel [196], [197], síntesis hidrotermal [198], a partir de la obtención de citrato [74], [199] o una emulsión [200]. En comparación con los métodos cerámicos, estas técnicas presentan una serie de ventajas, tales como, un buen control de la estequiometría, una alta homogeneidad composicional y la reducción en la temperatura de la formación de la fase perovskita debido a la mezcla de precursores líquidos a nivel molecular.

Los métodos químicos son ampliamente utilizados para la preparación de cerámicas así como para la fabricación de capas delgadas ferroeléctricas debido a las múltiples ventajas que ofrecen. Algunas de las principales aplicaciones de las capas delgadas de materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos recaen en sistemas microelectromecánicos (MEMS, del inglés *Micro-Electromechanical Systems*) impulsados por la miniaturización de los dispositivos electrónicos así como en aplicaciones como sensores o actuadores a escala micrométrica [201]. En este sentido,

es necesario desarrollar métodos de preparación de materiales libres de plomo que permitan sustituir y mejorar las excelentes propiedades piezoeléctricas de los sistemas basados en el titanato circonato de plomo.

En sistemas basados en el $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$, se han desarrollado capas delgadas mediante métodos físicos de deposición como *Pulsed Laser Deposition (PLD)*, o *magnetron sputtering* obteniéndose capas delgadas con notables propiedades funcionales [51]–[53], [202]–[205]. No obstante, el uso de estas técnicas de deposición no es, a día de hoy, viable para la obtención de capas delgadas a nivel industrial.

La preparación de capas delgadas mediante la técnica de deposición química de disoluciones (CSD), es quizás una de las técnicas que ofrece una mayor proyección industrial y, por este motivo, ha sido ampliamente utilizada en la preparación de capas delgadas de materiales basados en el PZT y en otros sistemas libres de plomo [206]–[209]. Además, la preparación de capas delgadas por esta técnica permite controlar de una manera eficaz y más precisa la homogeneidad de la capa delgada y la composición química, así como disminuir las temperaturas de síntesis además de reducir los costes de equipamiento y fabricación [210]–[212].

En general, el mayor problema asociado a las capas delgadas de materiales basados en BNT-BT es la presencia mayoritaria de elementos volátiles como el bismuto y el sodio. La volatilización de estos elementos (en forma de Bi_2O_3 y Na_2O) durante los tratamientos térmicos genera cierta conductividad en el material y por lo tanto la evaluación de las propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente es difícil. Este hecho podría atribuirse a la formación de vacantes de oxígeno que acompaña a la volatilización de los diferentes elementos [213]. Aunque varios autores han conseguido mejorar algunas características, como por ejemplo la rugosidad de la superficie de las capas, y sus propiedades eléctricas y ferroeléctricas, de las capas delgadas basadas en el BNT mediante la adición de excesos de elementos volátiles durante la preparación, existen todavía ciertas dificultades [213]–[215].

En este capítulo se describe la optimización de los parámetros de síntesis de la solución precursora para la obtención de la cerámica y la preparación

de las capas delgadas de $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$. Se analizan los resultados obtenidos en la caracterización estructural, microestructural, dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de la cerámica de BNT-BT y así como la caracterización estructural y microestructural de las capas delgadas de BNT-BT sin dopar y dopado con lantano.

7.2 Método Pechini

La solución precursora de $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}0,06\text{BaTiO}_3$ se preparó mediante el método polimérico o Pechini [216]. Esta técnica fue desarrollada en los años 60 como una variación del método sol-gel y ha sido ampliamente empleada en la síntesis de diferentes óxidos.

Este método se basa en la formación de una resina polimérica obtenida mediante un proceso de quelación o complejación de los iones metálicos con un ácido orgánico (ácido α -hidrocarboxílico), como por ejemplo, ácido cítrico, glicólico, málico, láctico o tartárico. Posteriormente, se añade al sistema un agente de polimerización, un polihidroxiálcohol, normalmente etilenglicol, para formar ésteres a través de una reacción de esterificación. Mediante el control de la relación de etilenglicol y ácido, es posible controlar el peso molecular de las especies poliméricas en la solución precursora.

Como resultado de esta reacción se obtiene un éster con un grupo hidroxilo (-OH) en un extremo y un grupo carboxilo (-COOH) en el otro extremo de la molécula. Posteriormente, esta reacción continúa para promover la formación del polímero.

Es importante destacar que los procesos del método Pechini se producen en medios acuosos y no requieren un control de la atmósfera para que se den, y al final del procedimiento se obtiene un poliéster con iones metálicos fijos y distribuidos homogéneamente por toda la estructura para evitar la segregación durante las etapas de descomposición térmica y calcinación. Mediante el método Pechini se consigue minimizar uno de los problemas más importantes presentes en este tipo de procedimientos experimentales, la obtención de una resina polimérica homogénea.

El ácido cítrico y el etilenglicol son los reactivos más empleados en el método Pechini, precisamente porque presentan ciertas características específicas, tales como:

- Una gran cantidad de iones metálicos, excepto los cationes monovalentes, forman complejos de tipo quelato bastante estables con el ácido cítrico.
- El complejo formado por el metal y el ácido cítrico se puede estabilizar todavía más en etilenglicol, ya que el etilenglicol tiene dos grupos funcionales hidroxilo con fuerte afinidad para complejar iones metálicos.
- Pueden tener lugar sucesivas reacciones de esterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol para la formación de la resina, dado que una molécula de ácido cítrico contiene tres grupos carboxilo y una molécula de etilenglicol contiene dos grupos hidroxilo, formando, por tanto, un quelato.

Siguiendo el método Pechini para la obtención de cerámicas, la resina polimérica se calienta a temperaturas relativamente bajas, por lo general entre 300 y 400 °C, para promover la pirolisis de la resina y liberar los compuestos orgánicos y el agua. Finalmente, para la obtención de la fase inorgánica estequiométrica se somete el polvo obtenido a tratamientos térmicos posteriores para la eliminación completa de la materia orgánica residual y la consiguiente obtención del óxido deseado. Por lo tanto, la rotura de los enlaces del polímero se produce en dos etapas distintas: la primera a baja temperatura, donde se rompen los enlaces tipo éster; y la segunda cuando se realiza la etapa de calcinación del polvo, donde se rompen los enlaces en los que se coordinan los cationes.

La técnica desarrollada por Pechini presenta varias ventajas, buena homogeneidad de los componentes a escala molecular, control directo y preciso de la estequiometría de los sistemas complejos a temperaturas relativamente bajas, un tamaño de partícula uniforme, sencillez y versatilidad del procedimiento, coste relativamente bajo y disminución del contenido de impurezas, que son comunes en otros procesos de síntesis. Así, ha sido un método ampliamente utilizado en la preparación de polvos ultrafinos, nanométricos y monofásicos de diversos óxidos policatiónicos, mostrando también una gran versatilidad en la obtención de películas delgadas de cerámicas de composición homogénea.

7.2.1 Preparación de citrato de titanio(IV)

En primer lugar, se optimizaron las condiciones de preparación del citrato de titanio(IV). Para ello, se disolvieron 200 g de ácido cítrico en 600 mL de agua destilada con agitación constante y a una temperatura entre 80-90 °C. Una vez disuelto completamente el ácido cítrico se añaden 50 mL de tetraisoprópoxido de titanio, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, de modo que al finalizar el procedimiento la relación molar sea de 1:6 con respecto al ácido cítrico. Es importante destacar que el tetraisoprópoxido de titanio se agregó en pequeños volúmenes de forma que todo el contenido se disolviese antes de las adiciones posteriores.

Después de añadir todo el volumen de $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, el sistema se mantuvo a una temperatura entre 80-90 °C y bajo agitación constante durante 24 horas, obteniéndose el citrato de titanio(IV), un líquido transparente ligeramente de color amarillo.

Finalmente, se determinó la concentración exacta del titanio mediante un procedimiento gravimétrico a partir de la solución de citrato. Para este proceso, se añadieron 5 mL de citrato de titanio(IV) en tres crisoles de alúmina previamente tarados. Estas muestras se calentaron en una placa calefactora para evaporar el disolvente y así evitar la pérdida de material. Posteriormente, los crisoles se sometieron a un tratamiento de calcinación a 900 °C durante 2 horas. Por último, se pesaron de nuevo los crisoles y se realizaron los cálculos estequiométricos necesarios para la determinación de la concentración de titanio.

7.2.2 Preparación de la solución precursora de BNT-BT

Las soluciones precursoras de $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) y $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06(\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,10})\text{TiO}_3$ (BNT-BT La) se prepararon a partir del citrato de titanio(IV) obtenido previamente y los nitratos de Bi, Na, Ba y La. Se utilizó etilenglicol como agente de polimerización. En la Tabla 7.2.1 se presentan algunas características de los reactivos utilizados para la preparación de la solución.

Tabla 7.2.1 Reactivos empleados en la preparación de las soluciones precursoras de BNT-BT y BNT-BT La.

	Referencia comercial CAS	Pureza (%)	Peso Molecular (g/mol)	Aspecto
Ácido cítrico	Panreac 77-92-9	99,5	192,12	Polvo, blanco
Tetraisopropóxido de titanio	Sigma-Aldrich 546-68-9	≥ 97	284,22	Líquido, incoloro
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich 10035-06-0	≥ 98	485,07	Cristalino, blanco
NaNO_3	Probus 7631-99-4	≥ 99	84,99	Polvo, blanco
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Probus 10022-31-8	≥ 99	261,34	Polvo, blanco
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich 10277-43-7	≥ 99	433,01	Cristalino, incoloro
Etilenglicol	Panreac 107-21-1	99	67,07	Líquido, incoloro

Un volumen de 20 mL de la solución de citrato de titanio(IV) se mantuvo bajo calentamiento a una temperatura entre 70-80 °C con agitación constante. A continuación, se ajustó el pH a un valor de 7 mediante la adición de amoníaco concentrado a la solución.

Los reactivos se pesaron según la relación estequiométrica deseada y el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en la mínima cantidad de HNO_3 4M. En primer lugar, se añadió la solución de nitrato de bismuto sobre la solución de citrato de titanio lentamente y manteniendo un pH 7 mediante la adición de amoníaco para evitar la precipitación de $\text{Bi}(\text{OH})_3$. A continuación, los reactivos de sodio y bario fueron incorporados a la solución de titanio. En el caso de la solución precursora de BNT-BT La, se añadió también el nitrato de lantano.

Para la obtención de una resina altamente porosa es importante una relación apropiada de ácido cítrico/etilenglicol, y existe un intervalo óptimo de esta relación molar entre 40/60 hasta 60/40, dependiendo de las especies químicas presentes en la solución precursora [217]. A continuación, una vez disueltos todos los reactivos, se agregó a la solución 5 mL de etilenglicol manteniendo una proporción de 60/40 en relación con la masa

de ácido cítrico y la solución final se mantuvo a 80 °C con agitación constante durante una hora para promover las reacciones de poliesterificación. La solución es estable al aire y puede almacenarse durante períodos largos de tiempo, aunque se almacenó bajo atmósfera de nitrógeno y a bajas temperaturas para aumentar su estabilidad. Finalmente, se obtuvo un gel de aspecto viscoso, transparente y con un ligero color amarillento.

En la Figura 7.2.1 se presenta un esquema de la preparación de la solución precursora de BNT-BT apta para la obtención de capas delgadas mediante *spin-coating* [212] o para la obtención de cerámicas.

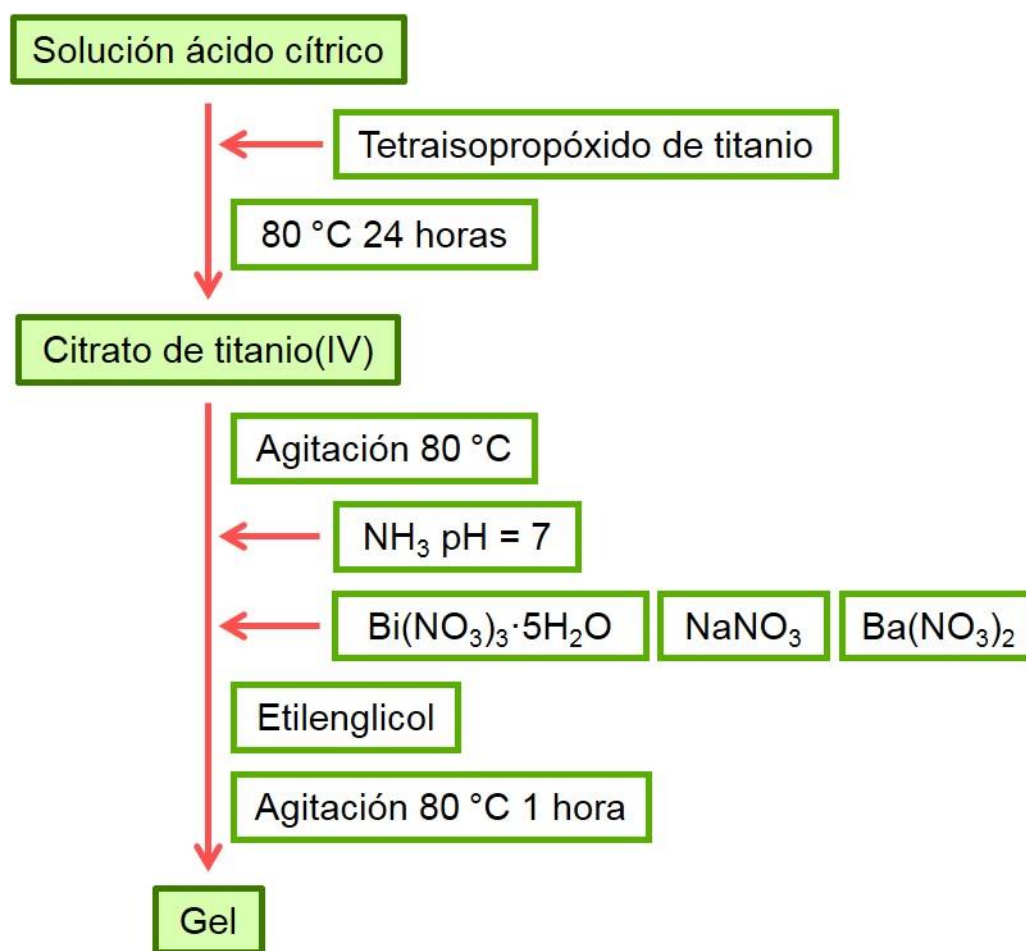


Figura 7.2.1 Esquema de la preparación de la solución precursora de BNT-BT.

7.2.3 Preparación del polvo y etapas de calcinación

Con la finalidad de obtener el polvo de BNT-BT, una vez preparado el gel precursor, este se llevó a sequedad realizando un tratamiento térmico a 100 °C, obteniéndose una masa viscosa de color amarillo.

La masa se sometió a un tratamiento térmico a 300 °C durante 2 horas. Esta etapa tiene como objetivo promover la pirolisis de la materia orgánica presente. A continuación, el sólido obtenido, que presenta color negro debido al alto contenido de materia orgánica, se moltura empleando un mortero de ágata y el polvo resultante se coloca en un crisol de alúmina.

Finalmente, se realizaron diversos tratamientos térmicos a diferentes temperaturas durante 2 horas para determinar la temperatura óptima de calcinación. En la Figura 7.2.2 se muestran los perfiles de calcinación empleados en la preparación del polvo de BNT-BT.

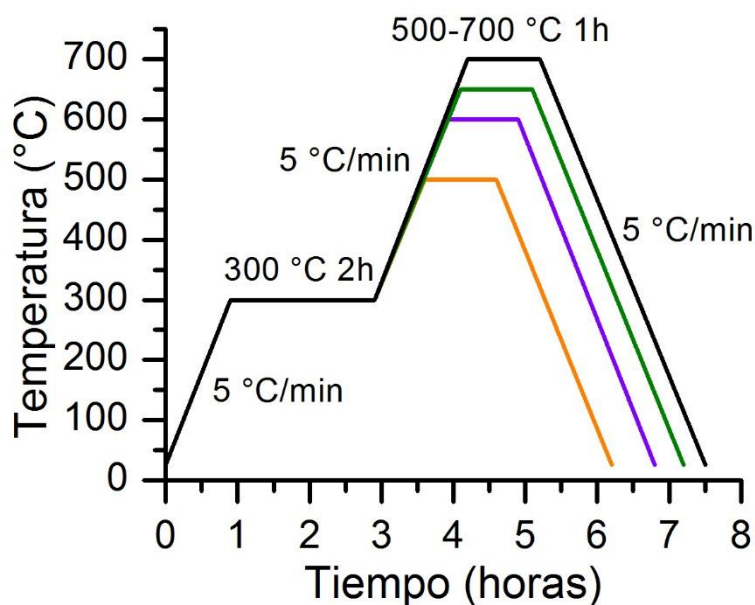


Figura 7.2.2 Perfiles de temperatura empleados en el proceso de calcinación para la composición de 0,94BNT-0,06BT.

Para la determinación de la temperatura óptima de calcinación se caracterizaron, mediante difracción de rayos X, los polvos de BNT-BT obtenidos tras el tratamiento térmico.

En la Figura 7.2.3 se presentan los resultados de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a distintas temperaturas.

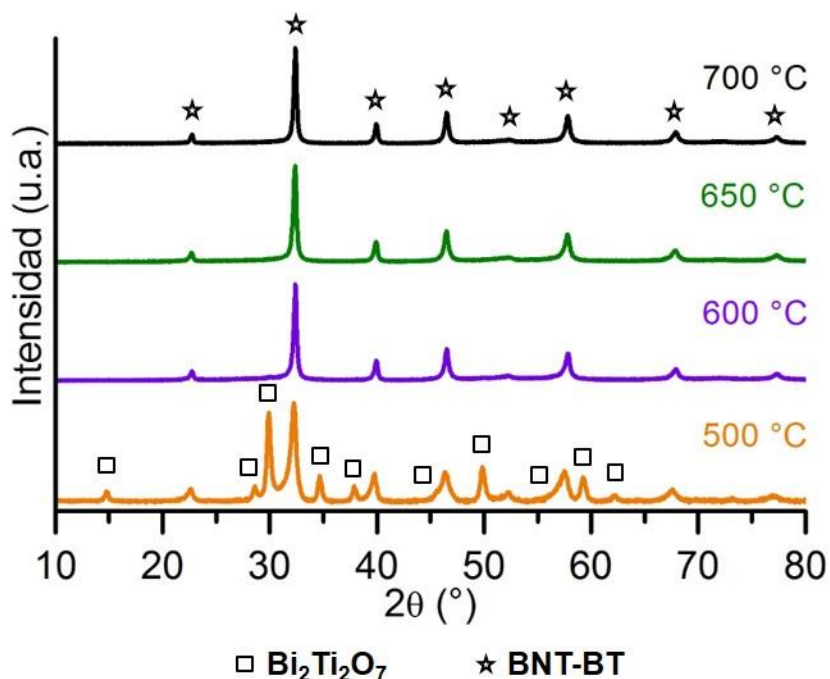


Figura 7.2.3 Diagramas de DRX de las muestras de BNT-BT calcinadas a distintas temperaturas. Los cuadros corresponden a $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y las estrellas al BNT-BT.

Al realizar un tratamiento térmico a 500 °C, se obtiene la fase perovskita correspondiente al BNT-BT. No obstante, se observa, también, la presencia de una fase secundaria asignada como $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF 00-032-0118). Esta fase secundaria presenta una estructura tipo pirocloro, rica en bismuto. Algunos autores, han descrito la formación de esta fase durante los tratamientos térmicos en capas delgadas basadas en BNT-BT [60], [63].

En cambio, al realizar un tratamiento térmico a 600 °C y a temperaturas superiores, se aprecia la formación de una única fase, asignada a la perovskita de titanato de bismuto y sodio - titanato de bario. Por lo tanto, se establece 600 °C como temperatura de calcinación para la obtención del polvo de BNT-BT obtenido mediante el método Pechini. Este resultado supone una disminución de 100 °C de la temperatura de calcinación respecto a la establecida mediante reacción en estado sólido (700 °C).

7.2.4 Sinterización

Por último, los polvos fueron prensados y sinterizados con el objetivo de obtener cerámicas densas. Los polvos calcinados fueron conformados mediante prensado uniaxial, en una prensa hidráulica en forma de pastillas con un $\varnothing = 6$ mm, aplicando una presión de 700 MPa.

Las muestras compactadas fueron sinterizadas en atmósfera de aire y se decidió realizar diferentes tratamientos térmicos, a temperaturas comprendidas entre 1100 °C y 1200 °C, durante 2 horas. Una vez realizados los tratamientos térmicos de sinterización a distintas temperaturas, se analizó la densidad de las muestras. Las densidades relativas de las cerámicas de BNT-BT preparadas a partir del método Pechini son ligeramente inferiores a las obtenidas mediante reacción en estado sólido, aproximadamente entre 85-90 %. El máximo de densidad relativa, que corresponde a $\rho_{\text{rel}} \sim 90$ %, se obtuvo para la cerámica sinterizada a 1200 °C.

7.3 Caracterización de las cerámicas

7.3.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

Las cerámicas de BNT-BT preparadas mediante síntesis por Pechini (BNT-BT Pechini) se caracterizaron mediante difracción de rayos X, obteniéndose una única fase. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 7.3.1 a. junto con los resultados de la cerámica de BNT-BT preparada por reacción en estado sólido (BNT-BT RES).

Un examen en detalle de los diagramas de difracción en el intervalo 39,5-40,5°, 2 θ , muestra dos máximos de difracción en el caso de la cerámica de BNT-BT Pechini, Figura 7.3.1 b., correspondientes a los planos (003) y (021). En la zona del diagrama de difracción entre 46-47°, Figura 7.3.1 c., se aprecia la presencia de un único máximo de difracción simétrico que se corresponde con el plano (202). Por lo tanto, el diagrama de difracción de rayos X de la cerámica de BNT-BT obtenida a partir del método Pechini

pone de manifiesto la formación de una fase cristalina con simetría romboédrica y grupo espacial $R3c$.

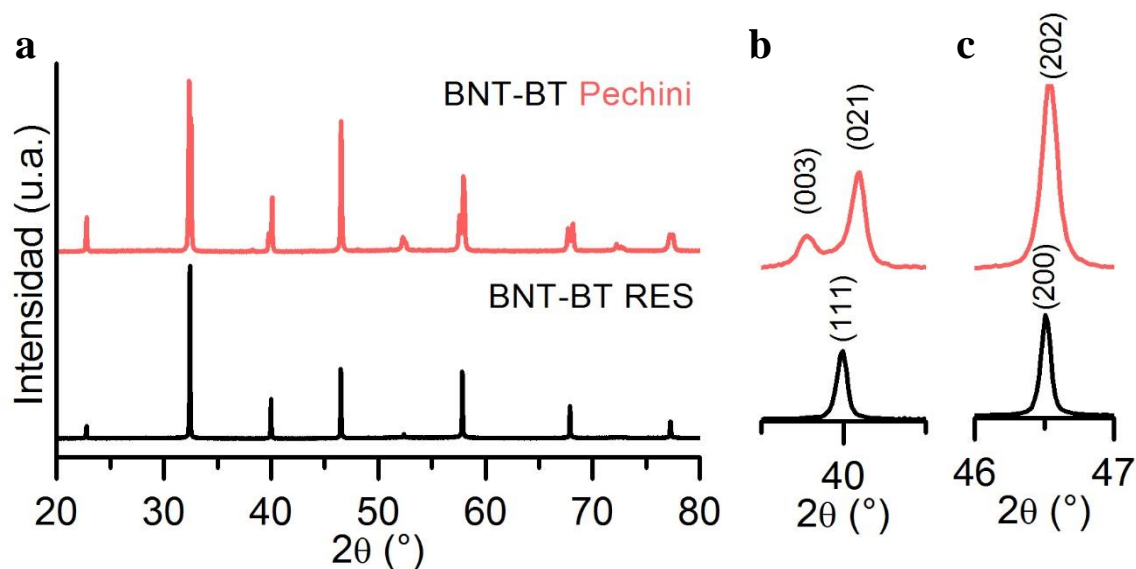


Figura 7.3.1 a. Diagramas de DRX de las cerámicas de BNT-BT preparadas por diferentes métodos. **b.** Ampliación de la región 2θ desde $39,5^\circ$ hasta $40,5^\circ$. **c.** Ampliación de la región 2θ desde 46° hasta 47° .

Se analizaron los diagramas de difracción de rayos X mediante un ajuste Rietveld con el objetivo de determinar los parámetros de celda y establecer los índices de Miller de ambos compuestos estudiados utilizando el software *FullProf* [77]. En la Tabla 7.3.1 se muestran los resultados de los ajustes realizados para los dos compuestos. A modo de ejemplo, en la Figura 7.3.2, se presenta el ajuste realizado para la cerámica de BNT-BT Pechini, se consideró una celda hexagonal y grupo espacial $R3c$.

Tabla 7.3.1 Sistema cristalino, parámetros de celda, volumen de celda y variables de ajuste mediante método Rietveld para las cerámicas BNT-BT RES y BNT-BT Pechini.

	Sistema cristalino	Parámetros de celda		V (\AA^3)	R_p (%)	χ^2
		a (\AA)	c (\AA)			
RES	Pseudocúbico	3,9021(8)	3,9021(8)	59,41(8)	9,40	1,77
Pechini	Romboédrico	5,5002(4)	13,5762(5)	355,68(8)	14,60	2,42

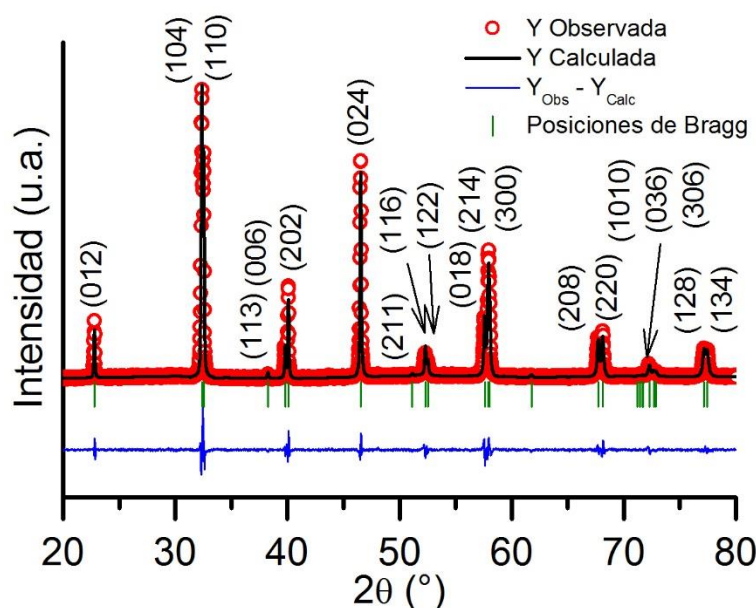


Figura 7.3.2 Diagrama de difracción de rayos X observado, calculado y diferencia para el compuesto BNT-BT Pechini. Se incluyen los índices de Miller para una celda hexagonal.

Espectroscopia Raman

Los modos de vibración Raman de las cerámicas de BNT-BT preparadas mediante los dos métodos se presentan en la Figura 7.3.3. Los espectros obtenidos presentan el perfil típico de Raman de cerámicas de BNT-BT, compuesto por bandas anchas centradas en $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (A), $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (B), $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (C) y $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (D).

Los modos de vibración Raman confirman que las cerámicas de BNT-BT obtenidas presentan una estructura cristalina de tipo perovskita. Tal y como se puede observar, la forma y posición de las bandas varía ligeramente en función del método de preparación.

A simple vista, en el caso de la cerámica de BNT-BT preparada mediante el método Pechini, la banda que aparece entre $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, asociada al modo de vibración A_1 y asignada a las vibraciones de Na-O, se desplaza hacia frecuencias mayores en comparación a la banda observada en el caso de la cerámica obtenida mediante reacción en estado sólido. Esta banda es sensible a transiciones de fase en las que la simetría de la posición A cambia, lo que genera distorsiones en la posición A de la perovskita que afectan a la posición de la banda.

Asimismo, tanto la forma de la banda que aparece entre 200-400 cm^{-1} como la de la banda situada entre 450-650 cm^{-1} varía según el método de preparación utilizado.

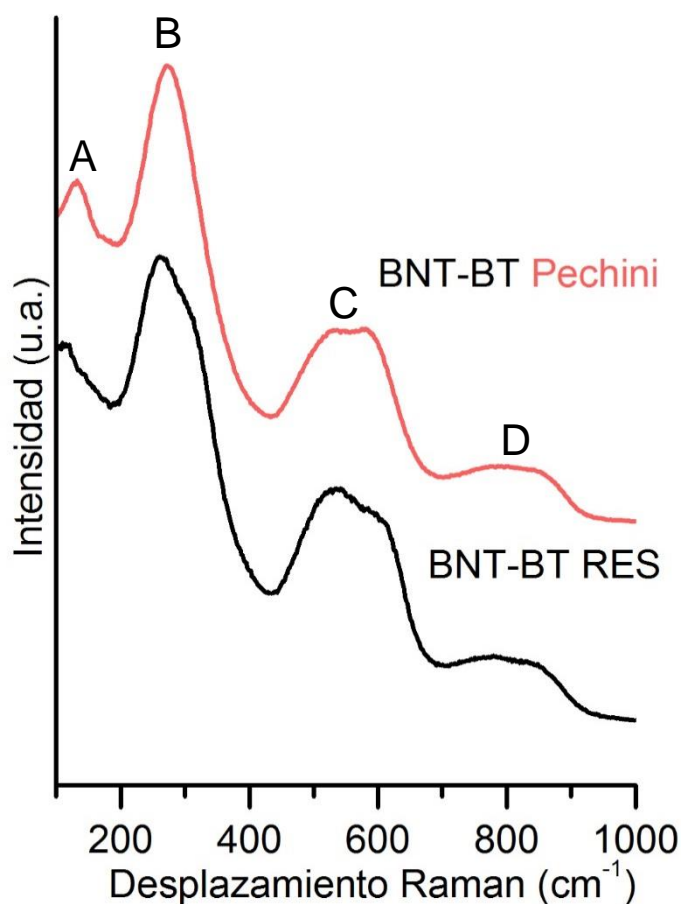


Figura 7.3.3 Espectros Raman de los materiales cerámicos BNT-BT RES y Pechini.

Para estudiar en detalle las diferencias entre los resultados obtenidos, la deconvolución de los modos de vibración de las cerámicas de BNT-BT RES y BNT-BT Pechini se muestran en la Figura 7.3.4 a. y b., respectivamente.

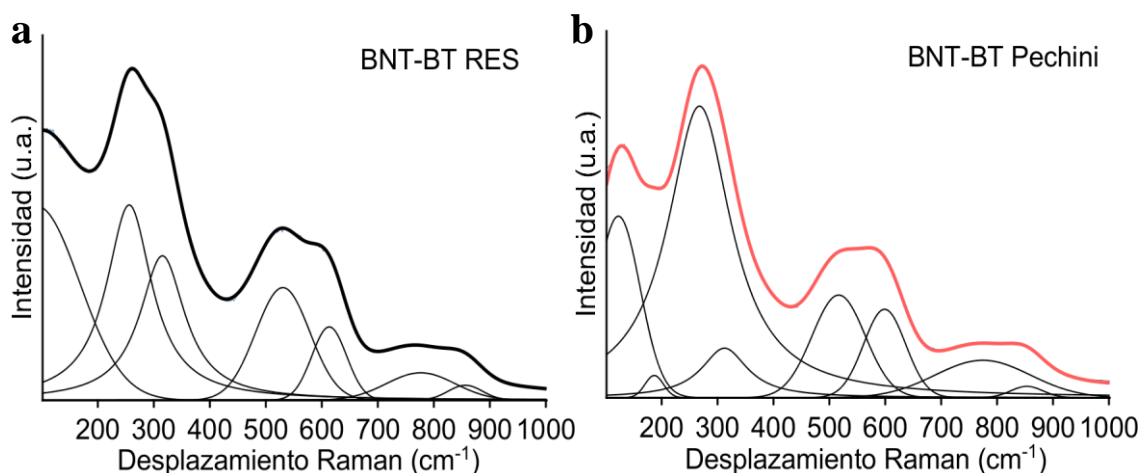


Figura 7.3.4 Espectros Raman de **a.** BNT-BT RES y **b.** BNT-BT Pechini. La deconvolución de los espectros se incluye en cada figura de acuerdo con un ajuste de funciones Gaussianas-Lorentzianas.

Una de las diferencias observadas es la aparición de una banda asociada al desdoblamiento del modo de vibración A-O alrededor de 200 cm^{-1} en el caso de la cerámica de BNT-BT preparada mediante el método Pechini.

Asimismo, el desdoblamiento de las bandas situadas en la zona del espectro entre 200 cm^{-1} y 400 cm^{-1} es mucho más evidente para la cerámica de BNT-BT RES. Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores, esta banda, asociada al modo de vibración A_1 dominado por las vibraciones Ti-O, puede presentar algunos cambios en la forma debido a la distorsión relacionada con la inclinación de los octaedros TiO_6 y puede variar como consecuencia de cambios estructurales. Así, los resultados observados por Raman están de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X para estas cerámicas ya que presentan claramente estructuras diferentes.

7.3.2 Análisis microestructural

Se analizó, también, la microestructura de las cerámicas obtenidas mediante el método Pechini. En la Figura 7.3.5 a. y b., se muestran las micrografías de las cerámicas obtenidas mediante los diferentes métodos de preparación.

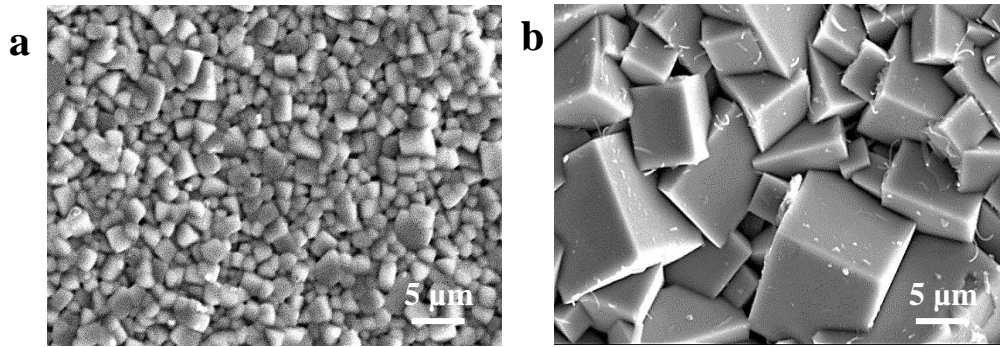


Figura 7.3.5 Micrográficas de los materiales cerámicos de BNT-BT sintetizados mediante **a.** Reacción en estado sólido y **b.** Método Pechini.

En el caso de la cerámica de BNT-BT obtenida mediante el método Pechini, se observa una morfología de grano claramente cuboidal y un notable aumento del tamaño de grano.

Se analizó mediante el método de la intersección de Fullman [93], la distribución del tamaño de grano para las cerámicas preparadas. Se utilizó en todos los casos un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio. En el caso del BNT-BT preparado mediante Pechini, el material presenta un tamaño de grano de $\sim 10,31 \pm 2,82 \mu\text{m}$, mucho mayor que el observado en el caso del BNT-BT obtenido mediante RES, y con una distribución de tamaños menos homogénea. Este efecto se pone de manifiesto en la desviación estándar del tamaño de grano medio.

De la misma manera que en el BNT-BT RES, las cerámicas obtenida mediante el método Pechini presentan regiones con morfologías y composiciones diferentes. El análisis composicional se llevó a cabo mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS). En la Figura 7.3.6 a. y b. se muestran las micrográficas SEM y BSE del BNT-BT Pechini, respectivamente.

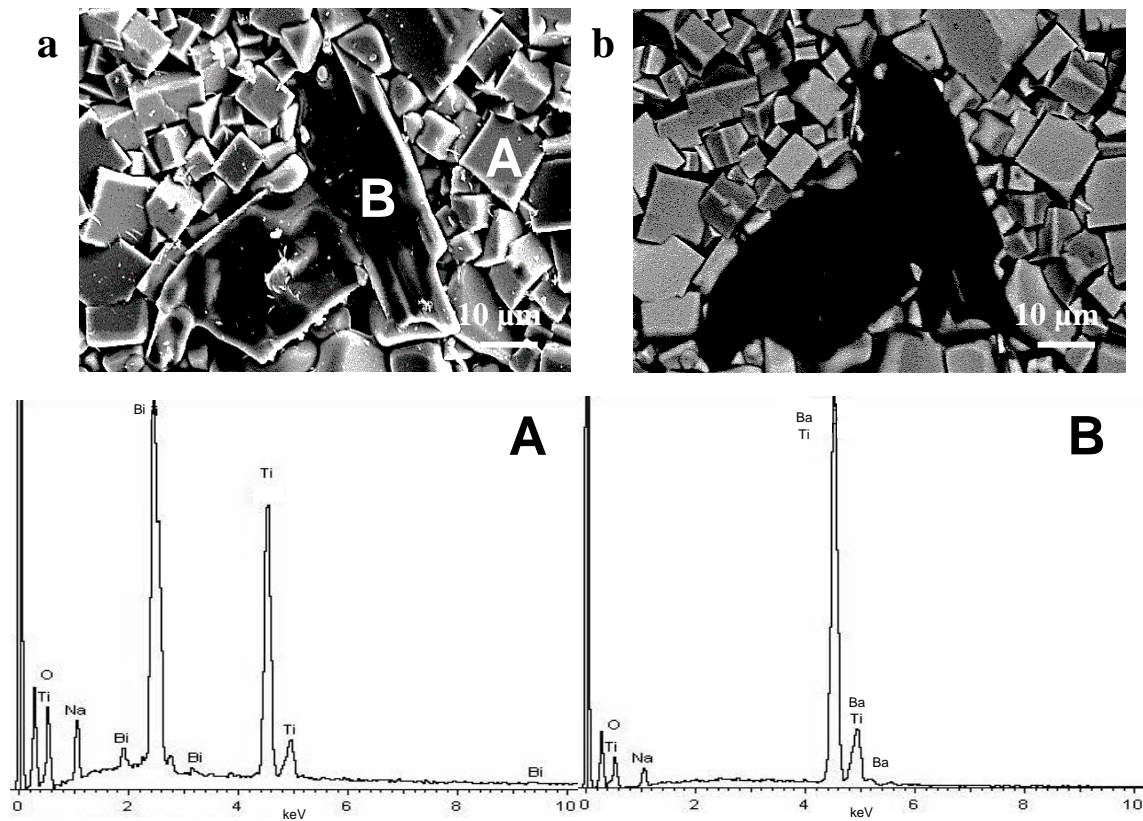


Figura 7.3.6 Micrografías del material cerámico basado en BNT-BT Pechini **a.** SEM **b.** BSE. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía **a.**

El análisis de los espectros EDS muestra diferencias en los elementos detectados en las distintas zonas observadas en la Figura 7.3.6 a. Mientras que la región A está constituida por bismuto, sodio y titanio; la región B presenta mayoritariamente bario y titanio.

7.3.3 Propiedades dieléctricas

La evolución de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a 1 kHz para las cerámicas de BNT-BT se muestra en la Figura 7.3.7 a. y b.

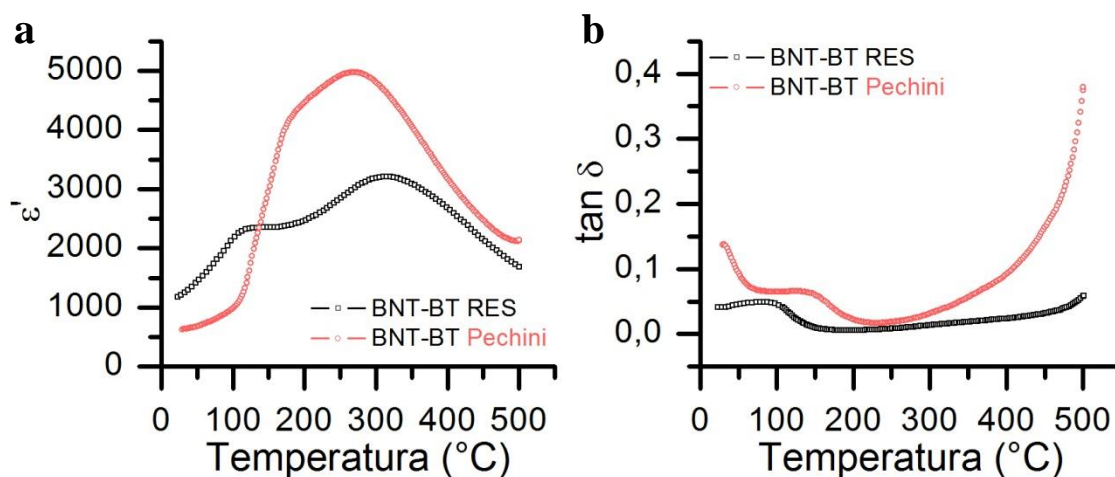


Figura 7.3.7 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas de BNT-BT preparadas mediante RES y método Pechini. **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la temperatura para las cerámicas de BNT-BT preparadas mediante distintos métodos de preparación.

La cerámica de BNT-BT preparada mediante el método Pechini presenta un comportamiento similar a la cerámica de BNT-BT RES, una anomalía dieléctrica alrededor de 150 °C asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica (T_d), y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura asociada a la transición de fase antiferroeléctrica-paraeléctrica (T_m), donde la permitividad relativa alcanza su valor máximo. Los resultados de la evolución de la permitividad relativa, Figura 7.3.7 a., muestran como la temperatura que corresponde al máximo de permitividad, se desplaza a valores menores, mientras que la temperatura de despolarización (T_d), asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica, se desplaza a valores mayores respecto a las temperaturas de la cerámica de BNT-BT obtenida mediante reacción en estado sólido. Por lo tanto, variando el método de preparación de la cerámica de BNT-BT se consigue ampliar el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico. Finalmente, cabe mencionar un aumento de los valores de permitividad relativa en la zona donde se observan ambas transiciones de fase.

El valor de las pérdidas dieléctricas, Figura 7.3.7 b., aumenta a temperatura ambiente para la cerámica sintetizada mediante el método Pechini. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura los valores van disminuyendo hasta temperaturas cercanas a la T_m , donde las pérdidas dieléctricas aumentan de manera considerable.

Se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (1 kHz-500 kHz), con la finalidad de obtener más información acerca del tipo de transiciones de fase presentes en el BNT-BT.

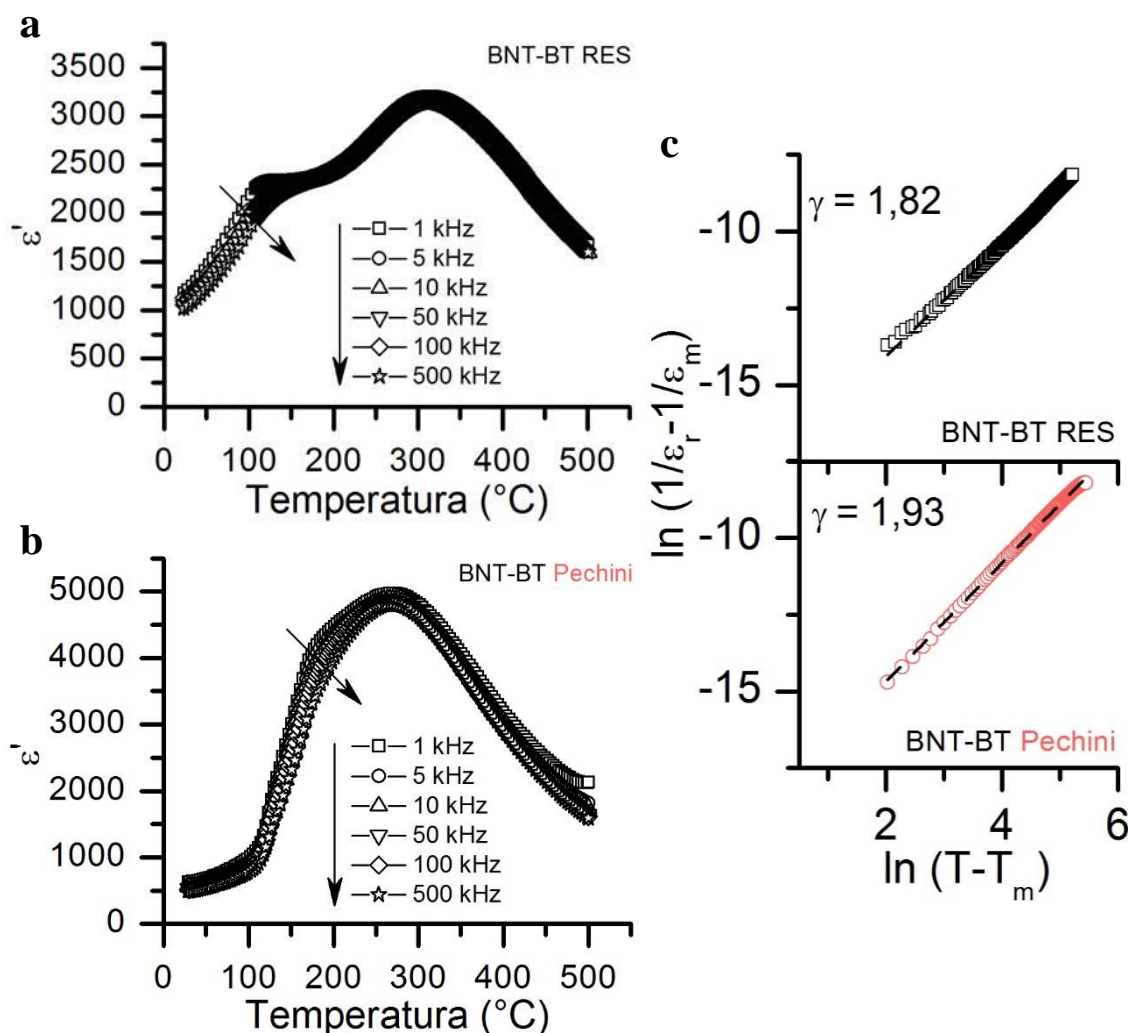


Figura 7.3.8 Dependencia de la permitividad con la temperatura a distintas frecuencias para el BNT-BT **a.** RES y **b.** Pechini. **c.** $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada.

En la Figura 7.3.8 a. y b. se presenta el comportamiento de las cerámicas preparadas a partir de diferentes métodos, donde se aprecia claramente como la permitividad relativa presenta una fuerte dependencia de la frecuencia alrededor y por debajo de la temperatura de despolarización, comportamiento típico de una transición de fase de tipo relaxor. Por otro lado, el máximo de permitividad es bastante ancho e independiente de la frecuencia. Así, la transición de fase asociada a la temperatura del máximo de permitividad relativa en ambas cerámicas de BNT-BT tiene un carácter típico de una transición de fase difusa.

La aparición de una transición de fase de tipo difusa en materiales ferroeléctricos puede ser resultado de inhomogeneidades composicionales que forman grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura. En el caso de las cerámicas de BNT-BT, el origen del carácter difuso de la transición de fase podría ser debido a la generación de desorden composicional provocado por la ocupación aleatoria de los diferentes cationes, Na^+ , Bi^{3+} y Ba^{2+} , en la posición A de la estructura del BNT-BT.

Para evaluar con mayor detalle la evolución de la difusividad, γ , de las cerámicas de BNT-BT dopadas se empleó la ley de Curie-Weiss modificada [101]. La Figura 7.3.8 c. muestra la representación de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las diferentes cerámicas de BNT-BT. Todas las cerámicas estudiadas se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de γ se determinaron a partir de la pendiente de la recta de los datos experimentales obtenidos mediante la Ley de Curie-Weiss modificada.

Para las cerámicas de BNT-BT obtenidas mediante reacción en estado sólido y el método Pechini, los valores de difusividad son cercanos a 2, lo que indica una transición de fase completamente difusa.

Las propiedades dieléctricas, en función de la frecuencia, a temperatura ambiente para las cerámicas de BNT-BT estudiadas en este capítulo se presentan en la Figura 7.3.9 a. y b.

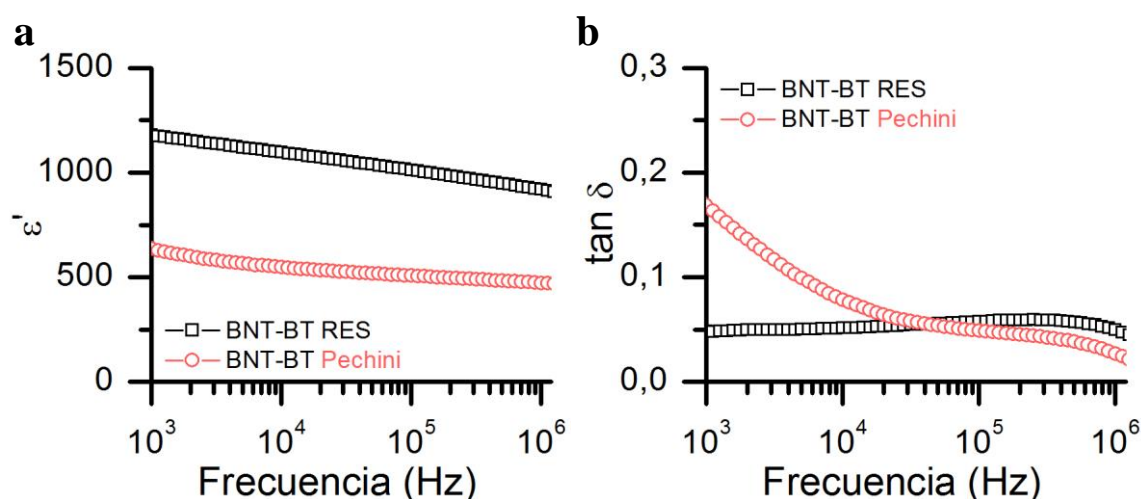


Figura 7.3.9 a. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la frecuencia y **b.** Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) con la frecuencia para las cerámicas de BNT-BT preparadas mediante diferentes métodos.

La cerámica de BNT-BT preparada a partir del método Pechini presenta una permitividad relativa a temperatura ambiente menor en todo el intervalo de frecuencias en comparación con la cerámica obtenida mediante reacción en estado sólido. En cuanto a las pérdidas dieléctricas, los valores obtenidos para el BNT-BT Pechini son ligeramente mayores a bajas frecuencias, sin embargo se observa una disminución a medida que aumenta la frecuencia.

7.3.4 Propiedades piroeléctricas

Para las diferentes cerámicas, se midió la respuesta piroeléctrica con el objetivo de estimar la temperatura de despolarización, T_d . En primer lugar, se llevó a cabo la medida de la corriente de despolarización o piroeléctrica en función de la temperatura.

La Figura 7.3.10 a. muestra la densidad de corriente piroeléctrica (I) en función de la temperatura, entre 25 °C y 175 °C, para el BNT-BT RES y Pechini. En los dos casos se observa un máximo, que aumenta de manera notable en el caso de la cerámica obtenida mediante el método Pechini, y aparece a temperaturas superiores. Este máximo aparece a la temperatura donde los dipolos se reorientan, y por tanto, la despolarización de las muestras, previamente polarizadas, puede ser determinada.

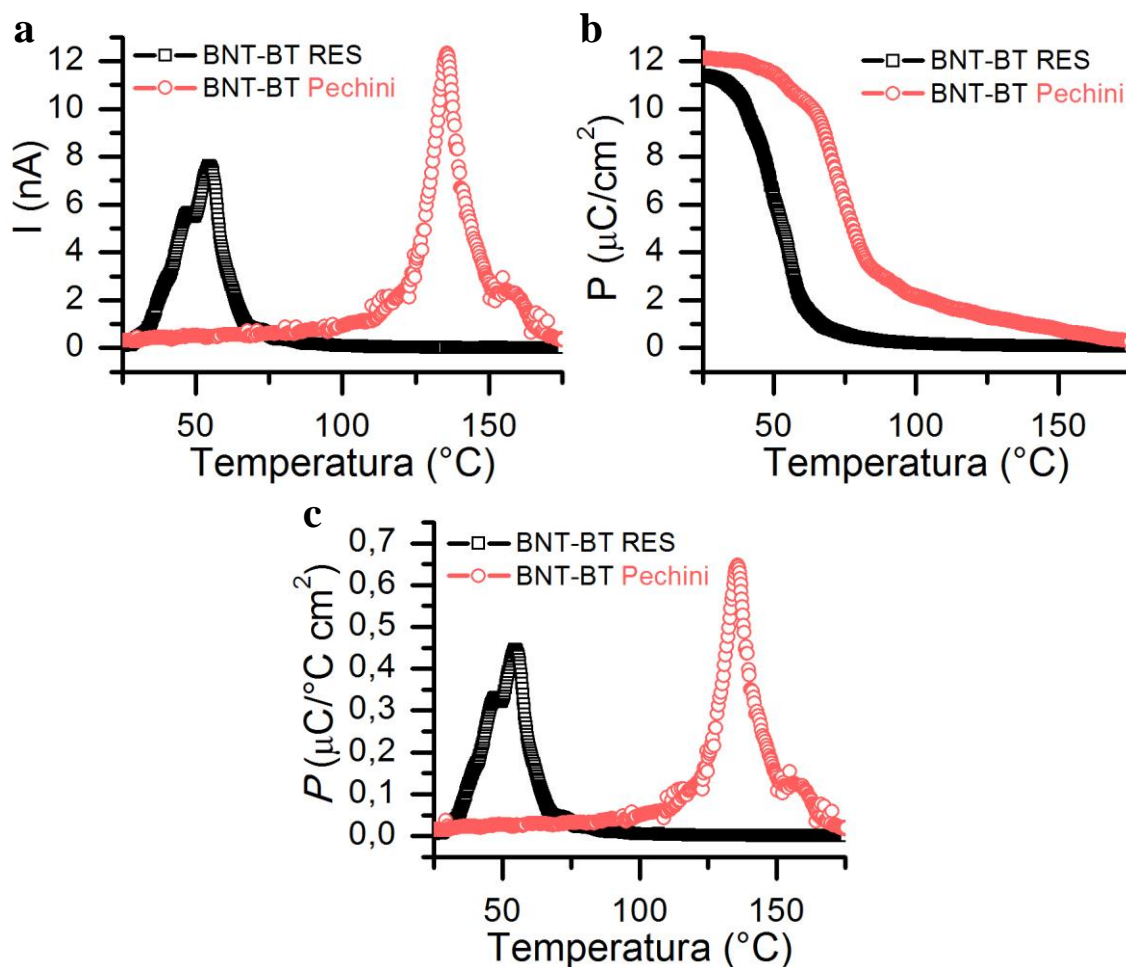


Figura 7.3.10 a. Densidad de corriente piroeléctrica, I , en función de la temperatura **b.** Evolución de la polarización, P , con la temperatura **c.** Dependencia del coeficiente piroeléctrico, P , con la temperatura, para las cerámicas de BNT-BT preparadas mediante distintos procedimientos experimentales.

Si observamos la evolución de la polarización (P) en función de la temperatura, Figura 7.3.10 b., en la cerámica de BNT-BT sintetizada mediante el método Pechini, la caída de la polarización se da a una temperatura más elevada que en el BNT-BT RES y además la caída es menos abrupta. Estos resultados se corresponden con los observados al representar la permitividad relativa en función de la temperatura, la transición ferroeléctrica-antiferroeléctrica se desplaza a mayores temperaturas.

Se calculó el coeficiente piroeléctrico (P) de las cerámicas en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación 4.3.1. En la Figura 7.3.10 c. se representa su dependencia con la temperatura para las diferentes cerámicas de BNT-BT, en ambos casos se observa un máximo. El coeficiente

piroeléctrico se define como el movimiento de la polarización espontánea inducido por un cambio de temperatura [112]. Por lo tanto, el máximo del coeficiente piroeléctrico puede ser considerado como el punto donde la cerámica pierde la polarización con el incremento de temperatura y se puede concluir que esta temperatura corresponde a la temperatura de despolarización (T_d).

7.3.5 Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 7.3.11 muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en BNT-BT a temperatura ambiente y a 1 Hz.

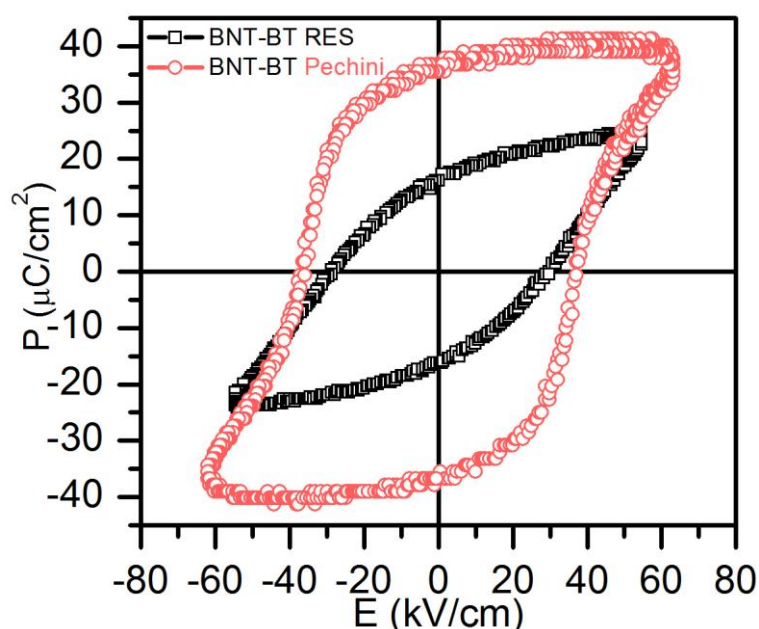


Figura 7.3.11 Ciclos de histéresis de las muestras BNT-BT RES y BNT-BT Pechini.

Tal y como se puede apreciar, la cerámica preparada mediante el método Pechini presenta una polarización remanente de $\sim 37 \mu\text{C/cm}^2$, superior a la obtenida mediante reacción en estado sólido ($\sim 17 \mu\text{C/cm}^2$). En cuanto al campo coercitivo, los valores son muy similares en ambos casos.

Se midieron ciclos de histéresis a diferentes temperaturas para ambas cerámicas. La Figura 7.3.12 a-f muestra los ciclos de histéresis de los materiales medidos a distintas temperaturas y 1 Hz.

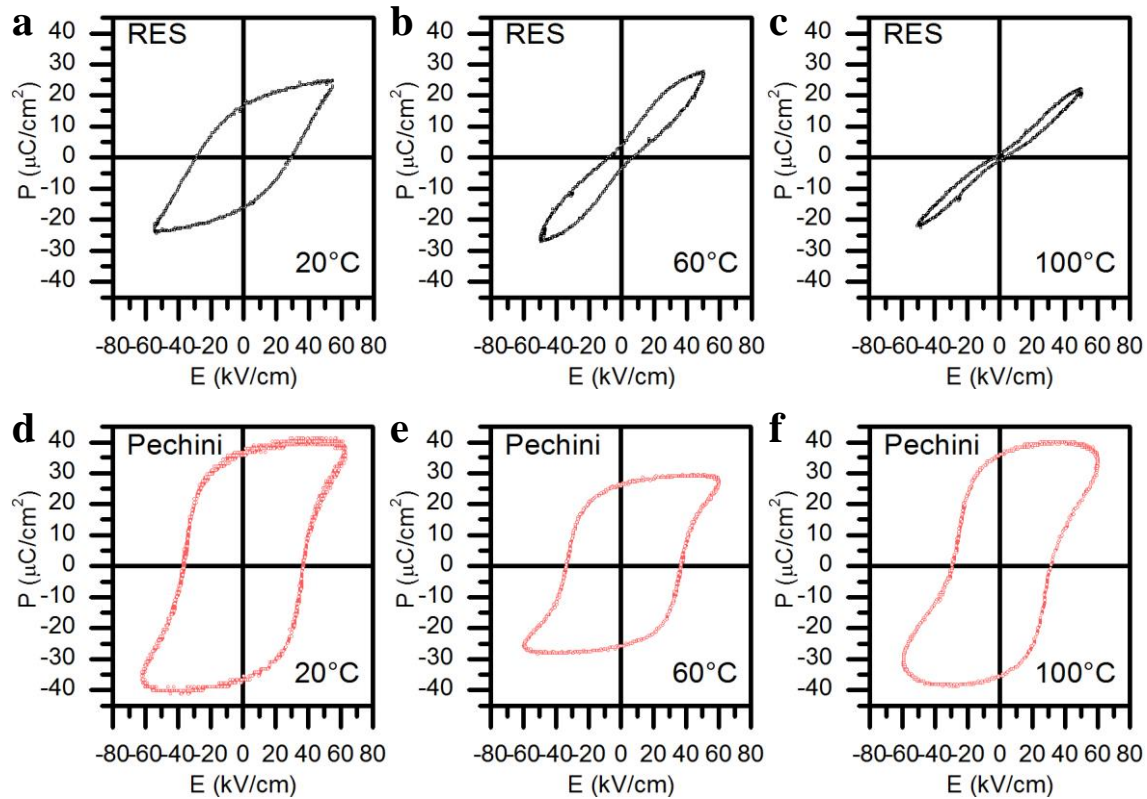


Figura 7.3.12 Ciclos de histéresis a distintas temperaturas de las muestras BNT-BT RES a. 20 °C b. 60 °C y c. 100 °C y BNT-BT Pechini d. 2 °C e. 60 °C y f. 100 °C.

Los resultados para la cerámica de BNT-BT RES muestran como al aumentar la temperatura el ciclo de histéresis se va pinzando hasta obtener un doble ciclo a 100 °C. Estos resultados concuerdan con los observados en la variación de la permitividad relativa con la temperatura, ya que aproximadamente alrededor de esta temperatura se obtiene la anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase ferroeléctrica-antiferroeléctrica. En el caso de la cerámica preparada mediante el método Pechini, los ciclos de histéresis no muestran pinzamiento, a 100 °C la cerámica todavía exhibe un comportamiento ferroeléctrico aunque el ciclo no llega a saturar. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para esta cerámica en la evolución de la permitividad relativa en función de la temperatura. El comportamiento ferroeléctrico se mantiene en un intervalo de temperaturas más amplio.

Finalmente, se analizó también el comportamiento piezoeléctrico de estos compuestos. El valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} de la cerámica obtenida mediante el método Pechini es de 72 pC/N. Por lo tanto, el coeficiente piezoeléctrico que presenta la cerámica de BNT-BT Pechini es

ligeramente inferior con respecto al BNT-BT obtenido mediante reacción en estado sólido que presenta un valor de $d_{33} = 91$ pC/N.

7.3.6 Respuesta no lineal

La respuesta no lineal se define como la variación lineal o no lineal de las propiedades piezoeléctricas, dieléctricas o electromecánicas cuando se aplica un campo eléctrico elevado, menor que el campo coercitivo, a una cerámica piezoeléctrica.

En la Figura 7.3.13 a. se presenta el incremento de la parte real $\Delta\epsilon' = \epsilon'(E_0) - \epsilon'(0)$ de la permitividad en función de la amplitud del campo eléctrico E_0 , a 1 kHz y a temperatura ambiente de las cerámicas de BNT-BT preparadas mediante diferentes procedimientos. El valor de $\epsilon'(0)$ representa la permitividad compleja a bajo campo eléctrico aplicado.

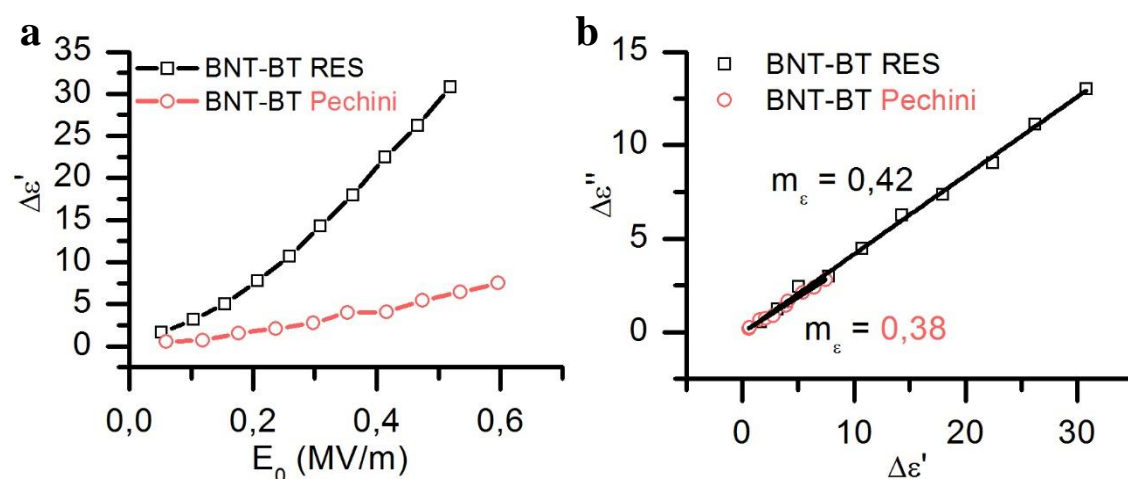


Figura 7.3.13 a. Variación de la parte real de la permitividad, $\Delta\epsilon'$, en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 . **b.** Representación de la parte imaginaria, $\Delta\epsilon''$, en función de la parte real, $\Delta\epsilon'$, a medida que aumenta el campo aplicado (las líneas representan el ajuste lineal y m_ϵ es la pendiente de la recta).

Los resultados para estos materiales muestran una dependencia con el campo aplicado, hecho que corresponde a un comportamiento de tipo Rayleigh [117], [118]. La cerámica de BNT-BT obtenida mediante el método Pechini presenta un incremento de la parte real de la permitividad menor, lo que supone una mayor estabilidad en sus propiedades dieléctricas que la cerámica de BNT-BT preparada mediante reacción en estado sólido.

Se analizó el coeficiente Rayleigh, α , extraído a partir de la pendiente de las rectas obtenidas al evaluar $\Delta\epsilon'$ en función del campo aplicado E_0 , Figura 7.3.13 a. En el caso del BNT-BT RES se obtuvo un coeficiente de Rayleigh $\alpha = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ m V}^{-1}$, en cambio en la cerámica de BNT-BT Pechini, el valor de α es mucho menor, $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m V}^{-1}$, indicando una menor tasa de incremento de la permitividad. Estos valores son significativamente menores si se compara con los valores obtenidos para otros sistemas libres de plomo [218], [219]. Por lo tanto, los valores del coeficiente Rayleigh y el incremento de la parte real de la permitividad relativa indican una mayor estabilidad dieléctrica en el material obtenido mediante el método Pechini en comparación con el BNT-BT preparado a partir de reacción en estado sólido.

Según el modelo de Rayleigh, la relación $m_e = \Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ es una constante de valor 0,42. En la Figura 7.3.13 b., se muestra esta relación para las cerámicas estudiadas. El valor obtenido para el BNT-BT RES es de $m_e = 0,42$ mientras que la cerámica de BNT-BT Pechini presenta un $m_e = 0,38$. En aquellos materiales en los cuales se verifica el modelo de Rayleigh, la respuesta no lineal está dominada por el movimiento irreversible de las paredes de dominio en un medio que contienen defectos distribuidos al azar. En el caso del BNT-BT Pechini el valor es ligeramente inferior, lo que sugiere que el incremento de la permitividad relativa es mayor que el incremento previsto por el modelo de Rayleigh para las mismas pérdidas dieléctricas.

7.4 Preparación y caracterización de capas delgadas

Las capas delgadas de BNT-BT y BNT-BT La se prepararon a partir de las soluciones precursoras obtenidas anteriormente. Una vez determinadas las condiciones de síntesis de la solución precursora de BNT-BT y BNT-BT La, se establecieron las condiciones de deposición sobre los sustratos de titanato de estroncio, STO(100). En la Figura 7.4.1 se presenta un esquema sobre las condiciones de deposición de la solución precursora de BNT-BT mediante *spin-coating*.

El método de *spin-coating* corresponde al método de recubrimiento por rotación, en el que se adicionan unas gotas de solución precursora al

sustrato y se aplica una rotación controlada al sistema durante un tiempo predeterminado a fin de promover una difusión homogénea del líquido sobre la superficie del sustrato, formando de este modo una película.

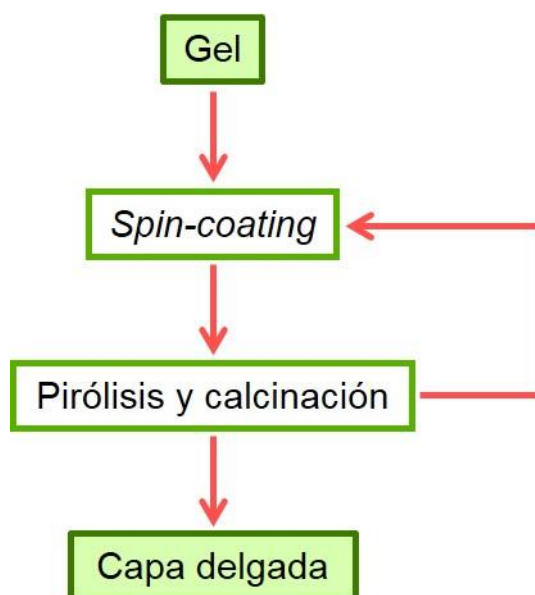


Figura 7.4.1 Esquema sobre la preparación de capas delgadas a partir del gel de BNT-BT y BNT-BT La.

El procedimiento de limpieza del sustrato es una condición esencial para la buena deposición de las capas delgadas. Así, los sustratos se limpiaron mediante ultrasonidos con agua destilada y acetona, para evitar la presencia de impurezas.

Con la finalidad de obtener unas capas delgadas homogéneas y sin la presencia de poros o grietas, fue necesario establecer y optimizar las condiciones de depósito, el volumen de la solución precursora a depositar, la aceleración y velocidad de rotación así como el tiempo de rotación. A partir de la información extraída de la bibliografía, se llevaron a cabo diferentes ensayos variando la velocidad de rotación, el tiempo de rotación así como la aceleración del sistema. Finalmente, las condiciones de depósito optimizadas fueron, una velocidad de rotación de 3000 rpm, un tiempo de rotación de 30 s y una aceleración de 1000 rpm/s.

Una vez depositado y centrifugado el gel, se llevó a cabo la optimización de los tratamientos térmicos. En primer lugar, se realizó un tratamiento térmico a baja temperatura, 200 °C, durante 2 minutos para evaporar el exceso de disolvente. Seguidamente, se llevó a cabo el tratamiento térmico

de pirolisis, a 400 °C durante 4 minutos, para eliminar la materia orgánica y finalmente la calcinación, entre 600-700 °C durante 5 minutos.

Dada la elevada volatilidad de algunos elementos presentes, fue necesario variar la relación Bi/Na en la preparación de las soluciones precursoras, ya que al preparar las capas delgadas manteniendo la relación estequiométrica entre Bi/Na del 50/50, se obtuvieron capas delgadas con la presencia de una fase secundaria tipo pirocloro rica en bismuto asociada a $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF 00-032-0118) tras realizar los tratamientos térmicos. Así, se decidió aumentar la concentración de sodio en la solución precursora añadiendo un exceso del 5 % en peso de nitrato de sodio en la preparación de las soluciones precursoras de BNT-BT y BNT-BT La para compensar la posible pérdida de sodio durante los tratamientos térmicos.

Finalmente, se estableció 650 °C como temperatura de calcinación para la preparación de las diferentes capas.

Con la finalidad de obtener capas delgadas con distintos espesores, se realizó el proceso de deposición y tratamientos térmicos varias veces. Se prepararon capas delgadas de 5 y 10 deposiciones.

7.4.1 Análisis estructural

Difracción de rayos X

El análisis estructural de las capas delgadas de BNT-BT y BNT-BT La depositadas sobre STO(100) se realizó mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro de cuatro círculos.

En la Figura 7.4.2 se presentan los diagramas de difracción de rayos X obtenidos al añadir un exceso de sodio tanto para el BNT-BT como para el BNT-BT dopado con La. Los resultados se han representado con la intensidad en escala logarítmica, con la finalidad de observar con mayor detalle la presencia de fases secundarias u orientaciones distintas a la orientación preferente.

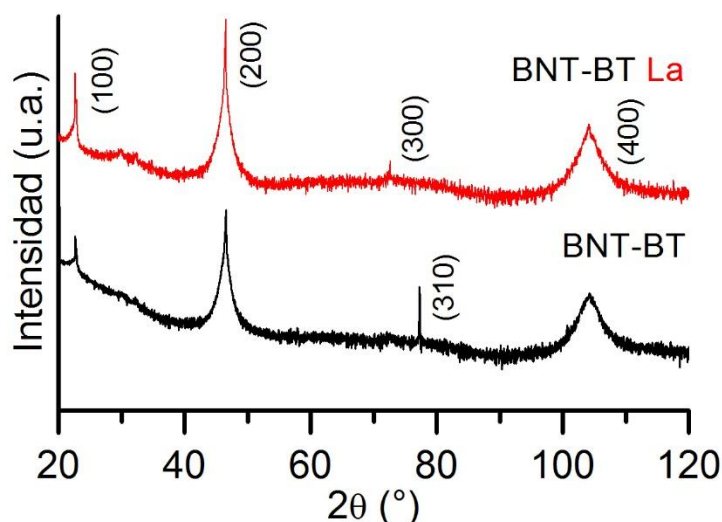


Figura 7.4.2 Diagramas de DRX de las capas delgadas de BNT-BT y BNT-BT La depositadas sobre STO(100).

Los resultados obtenidos al añadir un exceso de sodio muestran como las capas preparadas presentan una única fase correspondiente a una estructura tipo perovskita.

Los parámetros de celda de las capas delgadas obtenidas, asumiendo una estructura pseudocúbica, son $a = 3,922 \text{ \AA}$ para el BNT-BT sin dopar, y para el caso del BNT-BT dopado con La, $a = 3,921 \text{ \AA}$. Los parámetros de celda obtenidos son ligeramente superiores al parámetro de celda del sustrato de STO, $a = 3,905 \text{ \AA}$ (PDF 35-0734), este hecho sugiere que las capas delgadas no presentan una distorsión de celda acusada.

Además, tal y como se puede apreciar en la Figura 7.4.2, se obtienen capas delgadas altamente orientadas a lo largo de la dirección (100), en concordancia con la orientación de los sustratos de STO(100).

En el caso de la capa delgada de BNT-BT sin dopar, se observa una elevada orientación preferente a lo largo de la dirección (100), aunque se aprecian reflexiones correspondientes a otras orientaciones (310), con lo que las capas delgadas de BNT-BT presentan cierta policristalinidad.

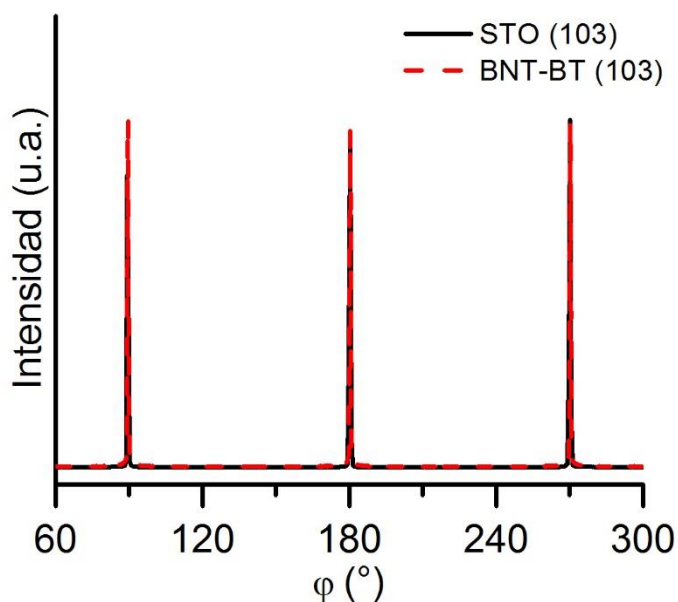


Figura 7.4.3 Diagramas de DRX de la capa delgada de BNT-BT empleando configuración φ – scan en el plano (103).

Con la finalidad de determinar la orientación en el plano de la red cristalina de la capa de BNT-BT sin dopar con respecto al sustrato, se realizaron los ensayos de difracción de rayos X φ – scan. En la Figura 7.4.3 se muestran los diagramas de difracción de rayos X al analizar el modo φ – scan de la capa delgada de BNT-BT y el sustrato STO. Se utilizó la reflexión (103) situada a ángulos mayores ($2\theta = 77,3^\circ$) y por tanto existen más posibilidades de separar la contribución de la capa del sustrato.

Al analizar los diagramas de difracción de rayos X se observan tres máximos de difracción, correspondientes a la capa delgada de BNT-BT, cada 90° , y estos coinciden exactamente con los máximos correspondientes al sustrato. Estos resultados confirman la existencia de una relación epitaxial entre la capa delgada de BNT-BT y el sustrato de STO.

Para la evaluación de la dispersión fuera del plano, se llevó a cabo el análisis de las curvas *rocking* o ω – scan, utilizando la reflexión (004). Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos no fue posible separar la capa de BNT-BT del sustrato por lo que no pudo llevarse a cabo el análisis.

7.4.2 Análisis microestructural

Se analizó la microestructura y la morfología superficial de las capas delgadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 7.4.4 a. y b. se pueden observar las secciones transversales de las capas de BNT-BT sobre STO(100) tras diez deposiciones y cinco deposiciones, respectivamente.

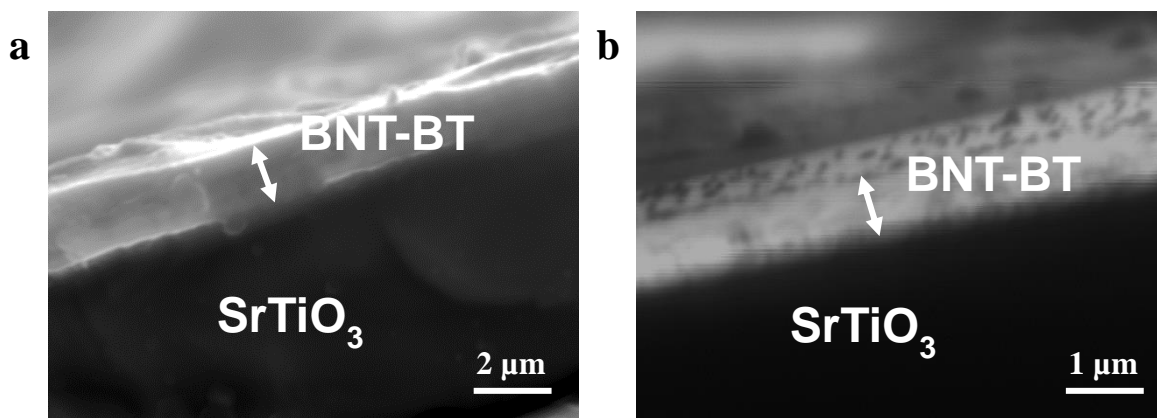


Figura 7.4.4 Micrografías de la sección transversal de las capas delgadas de BNT-BT depositadas sobre STO(100) tras **a.** 10 deposiciones y **b.** 5 deposiciones.

En ambos casos, las capas delgadas presentan una buena adherencia del material sobre el sustrato sin la presencia de cavidades o poros. Como se puede observar, el espesor de la capa varía de manera considerable. Tras diez deposiciones, se obtuvo un espesor de $\sim 1 \mu\text{m}$, mientras que al reducir el número de deposiciones a la mitad, se consiguió disminuir el espesor de la capa delgada hasta alcanzar valores de $\sim 500 \text{ nm}$.

Al analizar las micrografías correspondientes a la superficie de las capas de BNT-BT y BNT-BT La, Figura 7.4.5 a. y b., respectivamente, se aprecian cambios en la microestructura de la capa al introducir el lantano como elemento dopante.

En las capas de BNT-BT se aprecia una estructura granular, los granos forman agregados y se observa la presencia de poros formados como resultado de la eliminación de las especies orgánicas durante las etapas de calcinación. En cambio, en el caso de las capas de BNT-BT La, se aprecia una morfología heterogénea, con granos con formas irregulares. No obstante, no se observa la aparición de poros.

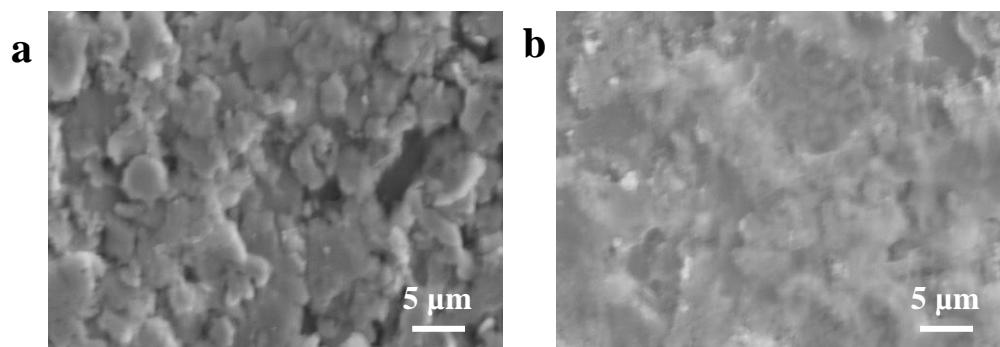


Figura 7.4.5 Micrografías de la superficie de las capas delgadas depositadas sobre STO(100) de **a.** BNT-BT y **b.** BNT-BT La.

Una vez llevado a cabo el estudio estructural y microestructural, los resultados muestran la obtención de unas excelentes capas delgadas de BNT-BT y BNT-BT dopado con lantano que nos permitirán estudiar su comportamiento eléctrico.

7.5 Resumen

En este capítulo se ha detallado la preparación de las soluciones precursoras para la obtención de cerámicas de $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ y capas delgadas de $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ y $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06(\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,10})\text{TiO}_3$ depositadas sobre STO(100). Las soluciones precursoras se prepararon mediante el método Pechini y, tal y como se ha podido comprobar, un control del pH es imprescindible para evitar la precipitación de especies de bismuto en la solución.

Para la obtención de cerámicas densas, se optimizaron las temperaturas de las etapas de calcinación y sinterización. Para la obtención de polvo cerámico de BNT-BT se estableció $600\text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura de calcinación. Este resultado supone una disminución de $100\text{ }^\circ\text{C}$ de la temperatura de calcinación respecto a la establecida mediante reacción en estado sólido ($700\text{ }^\circ\text{C}$). En el caso de la temperatura de sinterización, se estableció $1200\text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura óptima puesto que el máximo de densidad relativa se obtuvo para esta temperatura. No obstante, los valores son ligeramente inferiores a los obtenidos mediante reacción en estado sólido, de aproximadamente entre 85-90 %.

Se lograron preparar cerámicas de BNT-BT sin la presencia de fases secundarias mediante la solución precursora obtenida. No obstante, los resultados de difracción de rayos X muestran que la estructura obtenida para la cerámica con la misma composición que mediante reacción en estado sólido, corresponde a una simetría romboédrica. Otra de las propiedades que se ve modificada por el método de preparación es la microestructura de la cerámica. En el caso del método Pechini, el material presenta una morfología de grano claramente cuboidal, un notable aumento del tamaño de grano, llegando a valores superiores a las $10\text{ }\mu\text{m}$ y una distribución de tamaño de grano poco homogénea.

El análisis de la respuesta dieléctrica muestra como mediante la variación del método de preparación se modifican las temperaturas de las diferentes anomalías dieléctricas asociadas a las transiciones de fase, se consigue ampliar el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico. Este hecho se corroboró mediante las

medidas en temperatura de los ciclos de histéresis. Cabe mencionar un aumento de los valores de permitividad relativa en ambas transiciones de fase en comparación a los obtenidos para la cerámica de BNT-BT preparada mediante reacción en estado sólido. Las medidas de la permitividad relativa y de las pérdidas dieléctricas, a temperatura ambiente, muestran un descenso de la permitividad y un aumento de las pérdidas dieléctricas para la cerámica de BNT-BT preparada a partir del método Pechini. Este aumento de los valores de las pérdidas dieléctricas disminuye al aumentar la temperatura hasta temperaturas cercanas a la temperatura del máximo de permitividad, donde las pérdidas dieléctricas aumentan de manera considerable.

Las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas preparadas presentan variaciones en función del método de preparación. La cerámica preparada mediante el método Pechini presenta una polarización remanente superior a la obtenida mediante reacción en estado sólido mientras que los valores del campo coercitivo son muy similares en ambos casos. En cambio, el coeficiente piezoeléctrico es ligeramente superior para el BNT-BT obtenido mediante reacción en estado sólido.

El estudio de la respuesta no lineal de ambos materiales muestra, a partir de los valores del coeficiente Rayleigh y el incremento de la parte real de la permitividad relativa, una estabilidad superior en la respuesta dieléctrica en función del campo aplicado en el caso de la cerámica de BNT-BT obtenida mediante el método Pechini.

Para la obtención de capas delgadas se establecieron las condiciones de deposición mediante *spin-coating* sobre los sustratos. Se lograron obtener capas delgadas de BNT-BT y BNT-BT La sin la presencia de fases secundarias añadiendo un exceso del 5 % en peso de nitrato de sodio en la preparación de las soluciones precursoras para compensar la posible pérdida de sodio durante los tratamientos térmicos que podrían favorecer la aparición de la fase secundaria tipo pirocloro observada asociada a $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Las capas depositadas sobre STO(100) presentaron una orientación preferencial a lo largo del plano (100). En el caso de la capa delgada de

BNT-BT sin dopar se aprecian reflexiones correspondientes a otras orientaciones, con lo que presenta cierta policristalinidad. Los ensayos de φ – *scan* confirman la existencia de una relación epitaxial entre la capa delgada de BNT-BT y el sustrato de STO. Se controló el grosor de la capa mediante el número de deposiciones realizadas, consiguiendo un grosor de aproximadamente 500 nm tras cinco deposiciones.

Finalmente, la preparación de capas delgadas basadas en el sistema $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ no está exenta de dificultades. Por este motivo, este capítulo sirve como base para la obtención de unas excelentes capas delgadas de BNT-BT y BNT-BT dopado con lantano para futuras investigaciones que nos permitirán estudiar su comportamiento eléctrico.

Capítulo 8

Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis doctoral ha sido el estudio del sistema $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) para un mejor conocimiento de su comportamiento y así poder mejorar sus propiedades funcionales. A continuación se presentan las conclusiones extraídas de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo.

En primer lugar, cabe resaltar la importancia de llevar a cabo la reacción en estado sólido con un buen seguimiento mediante las técnicas de caracterización propias de la química de estado sólido. Esto ha permitido establecer las condiciones de síntesis que conducen a la obtención de un buen material para su estudio pensando en futuras aplicaciones. Los puntos esenciales del procedimiento experimental son: la homogeneización del tamaño de partícula de los reactivos, la temperatura de calcinación (700 °C) que lleva a la obtención de una fase única y la temperatura de sinterización (1200 °C) en la que se obtiene una elevada densidad ($\sim 97\%$) de la cerámica. Como resultado, se ha desarrollado un método reproducible, escalable y simple. Se ha conseguido preparar una cerámica de BNT-BT que presenta un coeficiente piezoeléctrico d_{33} superior (180 pC/N) al obtenido para el material basado en BNT comercial (120 pC/N).

Se ha conseguido situar la transición de fase morfotrópica para el sistema $1-x(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ en la composición $x = 0,06$ donde se da la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal o bien una fase pseudocúbica. Se escogió esta composición para llevar a cabo los estudios posteriores.

La introducción de lantánidos en la posición A de la perovskita, como dopantes de tipo dador, modifica la inclinación de los octaedros TiO_6 , lo que conlleva la variación de las propiedades funcionales. Los resultados experimentales permiten afirmar que la concentración del elemento lantánido presente en la estructura juega un papel importante. Las mejores propiedades funcionales se presentan para la concentración de lantánido $y = 0,15$ y se ha establecido que el material dopado con lantano presenta unas propiedades excelentes. Esta cerámica muestra un aumento de la permitividad relativa y una disminución de las pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente así como un elevado coeficiente piezoeléctrico respecto al BNT-BT sin dopar, manteniendo la estabilidad de la permitividad relativa al variar la frecuencia.

Mediante el dopaje con los diferentes lantánidos se consigue estabilizar una única fase estructural, lo que supone una ventaja para la obtención de manera reproducible de cerámicas de BNT-BT. El radio iónico del lantánido delimita la formación de la fase pseudocúbica al dopar con lantánidos de radio pequeño, o bien de la fase romboédrica cuando se incorporan lantánidos de radio mayor, e influye en la posición que ocupa dentro de la estructura perovskita.

Las propiedades funcionales se han mejorado al introducir lantánidos de radio iónico más pequeño que ocupan la posición A y/o la posición B en la estructura del BNT-BT, obteniéndose unos valores elevados del coeficiente piezoeléctrico, de la permitividad relativa a temperatura ambiente y de la polarización remanente en el caso de las cerámicas dopadas con erbio y holmio.

La introducción de metales de transición, como dopantes de tipo aceptor, en la posición B de la perovskita, genera vacantes aniónicas que influyen en el comportamiento eléctrico del material. En todos los casos se obtienen unos valores de permitividad relativa superiores al BNT-BT sin dopar, manteniendo unas pérdidas dieléctricas bajas a temperatura ambiente, menos para la cerámica dopada con zinc. Esto puede ser debido a las vacantes aniónicas generadas, efecto que también se pone de manifiesto en su comportamiento como ferroeléctrico. Todo ello permite concluir, que el

sistema BNT-BT no soporta el elevado número de vacantes aniónicas que generan tanto la presencia de zinc como de manganeso.

Se consigue disminuir la temperatura de calcinación 100 °C mediante la preparación de cerámicas a partir de métodos de química suave. Mediante el método Pechini y para la misma composición $x = 0,06$, la cerámica presenta una estabilidad de la respuesta dieléctrica en función del campo eléctrico aplicado superior a la obtenida en la cerámica preparada mediante reacción en estado sólido y un valor de polarización remanente más elevado.

Como resultado del dopaje de tipo dador o aceptor, así como de la variación del método de síntesis, se consigue ampliar el intervalo de temperaturas en el que el material presenta un comportamiento ferroeléctrico.

Se ha establecido que un exceso del 5 % en peso de nitrato de sodio en la solución precursora, permite la preparación de capas delgadas basadas en el BNT-BT sin la presencia de fases secundarias y con una orientación preferencial a lo largo del plano (100). Las capas delgadas obtenidas presentan unas características que las hacen aptas para el estudio de sus propiedades funcionales.

Los resultados obtenidos en este trabajo conducen a un mejor conocimiento del sistema BNT-BT y ponen de manifiesto que se ha conseguido modificar y mejorar sus características y propiedades funcionales. Finalmente, cabe destacar que la introducción de dopantes en la estructura supone una vía prometedora para modular las propiedades según la aplicación que se quiera dar al sistema.

Bibliografía

- [1] N. Setter, *Piezoelectric materials in devices*. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, 2002.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press: London, New York, 1971.
- [3] EU - Directive 2002/95/EC: Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Off. J. Eur. Union*, 46(L37), 19, 2003.
- [4] EU - Directive 2002/96/EC: Waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Off. J. Eur. Union*, 46(L37), 24, 2003.
- [5] G. H. Haertling. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(4), 797, 1999.
- [6] D. Brewster. Observation on the Pyro-Electricity in Minerals. *Edinbg. J. Sci.*, 1, 208, 1824.
- [7] J. Curie and P. Curie. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. *C. R. Acad. Sci.*, 91, 294, 1880.
- [8] J. Curie and P. Curie. Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. *C. R. Acad. Sci.*, 91, 383, 1880.
- [9] J. Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Phys. Rev.*, 17(4), 475, 1921.

- [10] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *J. Appl. Phys.*, 25(6), 809, 1954.
- [11] W. G. Cady. *Piezoelectricity*. McGraw-Hill, New York, 1946.
- [12] S. Wada, H. Adachi, H. Kakemoto, H. Chazono, Y. Mizuno, H. Kishi, and T. Tsurumi. Phase transition behaviors of BaTiO₃–BaZrO₃ solid solutions under high direct current bias fields. *J. Mater. Res.*, 17(2), 456, 2002.
- [13] V. M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente. *Naturwissenschaften*, 18(47), 999, 1930.
- [14] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S.-E. Park. A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ solid solution. *Appl. Phys. Lett.*, 74(14), 2059, 1999.
- [15] B. Noheda and D. E. Cox. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions. *Phase Transitions*, 79(1–2), 5, 2006.
- [16] C. M. Lonkar, D. K. Kharat, H. H. Kumar, S. Prasad, and K. Balasubramanian. Effect of La on piezoelectric properties of Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O₃–Pb(ZrTi)O₃ ferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 24(1), 411, 2013.
- [17] A. Albareda, R. Pérez, J. E. García, D. A. Ochoa, V. Gomis, and J. A. Eiras. Influence of donor and acceptor substitutions on the extrinsic behaviour of PZT piezoceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(13–15), 4025, 2007.
- [18] S. Puthucheri, P. K. Pandey, N. S. Gajbhiye, A. Gupta, A. Singh, R. Chatterjee, and S. K. Date. Microstructural, electrical, and magnetic properties of acceptor-doped nanostructured lead zirconate titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(11), 3941, 2011.
- [19] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(6), 1153, 2009.

-
- [20] M. E. Villafuerte-Castrejón, E. Morán, A. Reyes-Montero, R. Vivar-Ocampo, J. A. Peña-Jiménez, S. O. Rea-López, and L. Pardo. Towards lead-free piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. *Materials*, 9(1), 1, 2016.
- [21] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35(6), 1659, 2015.
- [22] R. E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382), 136, 1992.
- [23] V. Rodilla, A. T. Miles, W. Jenner, and G. M. Hawksworth. Exposure of cultured human proximal tubular cells to cadmium, mercury, zinc and bismuth: toxicity and metallothionein induction. *Chem. Biol. Interact.*, 115(1), 71, 1998.
- [24] Y. Sano, H. Satoh, M. Chiba, M. Okamoto, K. Serizawa, H. Nakashima, and K. Omae. Oral toxicity of bismuth in rat: Single and 28-day repeated administration studies. *J. Occup. Health*, 47(4), 293, 2005.
- [25] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, and N. N. Krainik. New Ferroelectrics of Complex Composition IV. *Sov. Phys. Solid State*, 2(11), 2651, 1961.
- [26] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostin, J. V Zvirgzde, and T. V Kruzina. X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 40(1), 75, 1982.
- [27] M. S. Hagiyeve, I. H. Ismailzade, and A. K. Abiyev. Pyroelectric properties of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, 56(1), 215, 1984.
- [28] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania, and J. Hañaderek. Electrostrictive strain and pyroeffect in the region of phase coexistence in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 77(1), 107, 1988.
- [29] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka. Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 105(8), 084112, 2009.

- [30] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata. $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(9B), 2236, 1991.
- [31] M-L. Zhao, C-L. Wang, J-F. Wang, H-C. Chen, W-L. Zhong. Enhanced piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free ceramics by sol-gel method. *Acta Phys. Sin.*, 53(7), 2357, 2004.
- [32] C. Ma, X. Tan, E. Dul'Kin, and M. Roth. Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 108(10), 104105, 2010.
- [33] C. Ma and X. Tan. Phase diagram of unpoled lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$ ceramics. *Solid State Commun.*, 150(33–34), 1497, 2010.
- [34] G. Picht, J. Töpfer, and E. Hennig. Structural properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30(16), 3445, 2010.
- [35] R. Ranjan and A. Dviwedi. Structure and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$: $0 \leq x \leq 0.10$. *Solid State Commun.*, 135(6), 394, 2005.
- [36] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, and J. L. Jones. Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary. Case study in a 93% $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-7%BaTiO}_3$ piezoelectric ceramic. *Appl. Phys. Lett.*, 95(3), 032904, 2009.
- [37] S. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, H. Ehrenberg, and J. Rödel. Giant strain in lead-free piezoceramics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system. *Appl. Phys. Lett.*, 91(11), 112906, 2007.
- [38] L. E. Fuentes-Cobas, M. E. Montero-Cabrera, L. Pardo, and L. Fuentes-Montero. Ferroelectrics under the synchrotron light: A Review. *Materials*, 9(1), 14, 2016.
- [39] C. Xu, D. Lin, and K. W. Kwok. Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sci.*, 10(7), 934, 2008.
- [40] X. Tan, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, J. Kling, M. Marsilius, H. J.

- Kleebe, and J. Rödel. Effect of uniaxial stress on ferroelectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 106(4), 44107, 2009.
- [41] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H. J. Kleebe, A. J. Bell, and J. Rödel. On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -6mol% BaTiO_3 . *J. Appl. Phys.*, 110(7), 2011.
- [42] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka, I. Sakaguchi, and H. Haneda. *Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, in Developments in dielectric materials and electronic devices*. Volume 167, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.
- [43] X. X. Wang, X. G. Tang, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy. Effect of excess Bi_2O_3 on the electrical properties and microstructure of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. A*, 80(5), 1071, 2005.
- [44] Q. Xu, D. P. Huang, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, and B. H. Kim. Effect of bismuth excess on ferroelectric and piezoelectric properties of a $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 composition near the morphotropic phase boundary. *J. Alloys Compd.*, 471(1–2), 310, 2009.
- [45] X. X. Wang, S. W. Or, X. G. Tang, H. L. W. Chan, P. K. Choy, and P. C. K. Liu. TiO_2 -nonstoichiometry dependence on piezoelectric properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Solid State Commun.*, 134(10), 659, 2005.
- [46] T. Chen, H. Wang, T. Zhang, G. Wang, J. Zhou, J. Zhang, and Y. Liu. Effect of HfO_2 content on the microstructure and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Ceram. Int.*, 40(2), 2959, 2014.
- [47] Q. Xu, X. L. Chen, W. Chen, M. Chen, S. L. Xu, B. H. Kim, and J. H. Lee. Effect of MnO addition on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by citrate method. *Mater. Sci. Eng., B*, 130(1–3), 94, 2006.
- [48] A. R. James and J. Subrahmanyam. Processing and structure-property relation of fine-grained PLZT ceramics derived from mechanochemical synthesis. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 17(7), 529, 2006.

- [49] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, and J. Hao. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of La_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Mater. Des.*, 31(2), 796, 2010.
- [50] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, and J. Hao. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Nd_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics,” *Mater. Sci. Eng., B*, 167(3), 161, 2010.
- [51] M. Dinescu, F. Craciun, N. Scarisoreanu, P. Verardi, A. Moldovan, A. Purice, A. Sanson, and C. Galassi. Ferroelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 thin films obtained by pulsed laser deposition. *J. Phys. IV Fr.*, 128, 77, 2005.
- [52] H-W. Cheng, X-J. Zhang, S-T. Zhang, Y. Feng, Y-F. Chen, Z-G. Liu, and G-X. Cheng. Combinatorial studies of $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ thin-film chips. *Appl. Phys. Lett.*, 85(12), 2319, 2004.
- [53] N. Scarisoreanu, F. Craciun, V. Ion, and M. Dinescu. Structural and electrical characterization of lead-free ferroelectric $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 thin films obtained by PLD and RF-PLD. *Appl. Surf. Sci.*, 254(4), 1292, 2007.
- [54] N. D. Scarisoreanu, R. Birjega, A. Andrei, M. Dinescu, F. Craciun, and C. Galassi. *Phase Transitions, Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead-free NBT-BT Thin Films, in Advances in Ferroelectrics*. Chapter 16, Dr. Aimé Peláiz-Barranco, InTech, 2012.
- [55] N. D. Scarisoreanu, F. Craciun, A. Chis, R. Birjega, A. Moldovan, C. Galassi, and M. Dinescu. Lead-free ferroelectric thin films obtained by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. A*, 101(4), 747, 2010.
- [56] N. Scarisoreanu, M. Dinescu, F. Craciun, P. Verardi, A. Moldovan, A. Purice, and C. Galassi. Pulsed laser deposition of perovskite relaxor ferroelectric thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 252(13), 4553, 2006.
- [57] C. Dragoi, M. Cernea, and L. Trupina. Lead-free ferroelectric BaTiO_3 doped- $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films processed by pulsed laser deposition technique. *Appl. Surf. Sci.*, 257(22), 9600, 2011.

- [58] J. Fukushima. Preparation of BaTiO₃ films by hydrolysis of organometallic compounds. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55(12), 1064, 1976.
- [59] D. Alonso-Sanjosé, R. Jiménez, I. Bretos, and M. L. Calzada. Lead-Free Ferroelectric (Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ Thin Films in the Morphotropic Phase Boundary Composition: Solution Processing and Properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(10), 2218, 2009.
- [60] S. K. Acharya, S.-K. Lee, J.-H. Hyung, Y.-H. Yang, B.-H. Kim, and B.-G. Ahn. Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free BaTiO₃ doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ thin films from metal-organic solution deposition. *J. Alloys Compd.*, 540, 204, 2012.
- [61] Y. Guo, D. Akai, K. Sawada, and M. Ishida. Dielectric and ferroelectric properties of highly (100)-oriented (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ thin films grown on LaNiO₃/γ-Al₂O₃/Si substrates by chemical solution deposition. *Solid State Sci.*, 10(7), 928, 2008.
- [62] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, B. S. Vasile, and R. Trusca. Structural and piezoelectric characteristics of BNT-BT_{0.05} thin films processed by sol-gel technique. *J. Alloys Compd.*, 515, 166, 2012.
- [63] S. K. Acharya, B. G. Ahn, J.-H. Hyung, and S.-K. Lee. Effect of Li doping on ferroelectric and piezoelectric properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–BaTiO₃ (BNT-BT) thin films. *J. Korean Chem. Soc.*, 62(5), 794, 2013.
- [64] S. K. Acharya, B.-G. Ahn, C. U. Jung, J.-H. Koh, I.-H. Choi, and S.-K. Lee. Effect of Rb doping on ferroelectric and piezoelectric properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–BaTiO₃ thin films. *J. Alloys Compd.*, 603, 248, 2014.
- [65] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*. Academic Press: Berlín, New York, 2001.
- [66] R. S. Puche and P. Caro, *Rare Earths*. Editorial Complutense, S. A., Madrid, 1998.
- [67] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th edition. John Wiley & Sons, New

Jersey, 2009.

- [68] G. Busca, G. Ramis, J. M. G. Amores, V. S. Escribano, and P. Piaggio. FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90(20), 3181, 1994.
- [69] C. Sameera Devi, G. S. Kumar, and G. Prasad. Control of ferroelectric phase transition in nano particulate NBT–BT based ceramics. *Mater. Sci. Eng., B*, 178(5), 283, 2013.
- [70] J. S. Reed. *Principles of Ceramics Processing*, 2nd edition. John Wiley & Sons, New Jersey, 1995.
- [71] B. J. Chu, D. R. Chen, G. R. Li, and Q. R. Yin. Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22(13), 2115, 2002.
- [72] Y. Hosono, K. Harada, and Y. Yamashita. Crystal Growth and Electrical Properties of Lead-Free Piezoelectric Material $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40(9B), 5722, 2001.
- [73] G. O. Jones and P. A. Thomas. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 58(2), 168, 2002.
- [74] M. Chen, Q. Xu, B. H. Kim, B. K. Ahn, J. H. Ko, W. J. Kang, and O. J. Nam. Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28(4), 843, 2008.
- [75] B. Parija, T. Badapanda, S. Panigrahi, and T. P. Sinha. Ferroelectric and piezoelectric properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 24(1), 402, 2012.
- [76] R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32(5), 751, 1976.
- [77] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter*, 192(1), 55, 1993.

-
- [78] J. Kreisel, A. M. Glazer, G. Jones, P. A. Thomas, L. Abello, and G. Lucazeau. An X-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) solid solution. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12(14), 3267, 2000.
- [79] J. Kreisel, A. Glazer, P. Bouvier, and G. Lucazeau. High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite. *Phys. Rev. B*, 63(17), 174106, 2001.
- [80] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fábry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein, and G. E. Kugel. Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(15), 2719, 2004.
- [81] J. T. Last. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Phys. Rev.*, 105(6), 1740, 1957.
- [82] G. Herzberg. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1945.
- [83] D. Rout, K-S. Moon, S-J. L. Kang, and I. W. Kim. Dielectric and Raman scattering studies of phase transitions in the $(100-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ system. *J. Appl. Phys.*, 108(8), 084102, 2010.
- [84] B. Wylie-van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, and J. Trodahl. Structural complexity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ as revealed by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 82(10), 104112, 2010.
- [85] D. Rout, K-S. Moon, V. S. Rao, and S-J. L. Kang. Study of the morphotropic phase boundary in the lead-free $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ system by Raman spectroscopy. *J. Ceram. Soc. Japan*, 117(7), 797, 2009.
- [86] D. Rout, K-S. Moon, J. Park, and S-J. L. Kang. High-temperature X-ray diffraction and Raman scattering studies of Ba-doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ Pb-free piezoceramics. *Curr. Appl. Phys.*, 13(9), 1988, 2013.

- [87] J. Suchanicz, I. Jankowska-Sumara, and T. V. Kruzina. Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. *J. Electroceramics*, 27(2), 45, 2011.
- [88] M-S. Zhang, J. F. Scott, and J. A. Zvirgzds. Raman spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, 6(5), 147, 1986.
- [89] S. Trujillo, J. Kreisel, Q. Jiang, J. H. Smith, P. A. Thomas, P. Bouvier, and F. Weiss. The high-pressure behaviour of Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ investigated by Raman spectroscopy. *J. Phys. Condens. Matter*, 17(41), 6587, 2005.
- [90] D. Schütz, M. Deluca, W. Krauss, A. Feteira, T. Jackson, and K. Reichmann. Lone-pair-induced covalency as the cause of temperature- and field-induced instabilities in bismuth sodium titanate. *Adv. Funct. Mater.*, 22(11), 2285, 2012.
- [91] J. Wang, Z. Zhou, and J. Xue. Phase transition, ferroelectric behaviors and domain structures of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{TiPb}_x\text{O}_3$ thin films. *Acta Mater.*, 54(6), 1691, 2006.
- [92] D. Rout, V. Subramanian, K. Hariharan, V. R. K. Murthy, and V. Sivasubramanian. Raman spectroscopic study of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 98(10), 103503, 2005.
- [93] J. W. Cahn and R. L. Fullman. On the Use of Lineal Analysis for Obtaining Particle Size Distribution Functions in Opaque Samples. *J. Met.*, 8, 610, 1956.
- [94] T. Oh and M. H. Kim. Phase relation and dielectric properties in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Mater. Sci. Eng., B*, 132(3), 239, 2006.
- [95] T. Takenaka, S. Member, H. Nagata, and Y. Hiruma. Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}$ Based Bismuth Perovskite Lead-Free Ferroelectric Ceramics. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 56(8), 1595, 2009.
- [96] F. Cordero, F. Craciun, F. Trequattrini, E. Mercadelli, and C. Galassi. Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite

- $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ by anelastic and dielectric measurements. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 81(14), 144124, 2010.
- [97] Q. Xu, Y. H. Huang, M. Chen, W. Chen, B. H. Kim, and B. K. Ahn. Effect of bismuth deficiency on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Phys. Chem. Solids*, 69(8), 1996, 2008.
- [98] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Gu, and S. Fang. Electromechanical and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead-free ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 94(2–3), 328, 2005.
- [99] S. Shannigrahi, R. N. P. Choudhary, H. N. Acharya, and T. P. Sinha. Phase transition in sol–gel-derived Na-modified PLZT ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32(13), 1539, 1999.
- [100] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, S. J. Jang, and R. E. Newnham. Electrostrictive effect in lead magnesium niobate single crystals. *J. Appl. Phys.*, 51(2), 1142, 1980.
- [101] K. Uchino and S. Nomura. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, 44(3), 55, 1982.
- [102] *Piezoelectric properties of ceramic materials and components - Part 1: Definitions and classifications*. EN 50324-1:2002, British Standards Institution, London, 2002.
- [103] E. M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, and J. Rödel. Determination of depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *J. Appl. Phys.*, 110(9), 094108, 2011.
- [104] C. Bucci and R. Fieschi. Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 12(1), 16, 1964.
- [105] T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma. Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47(5), 3787, 2008.
- [106] K. Wójcik and A. Aleksandrowicz. Polarization and thermal

- depolarization currents in PLZT ceramics. *Ferroelectrics*, 89(1), 243, 1989.
- [107] Y. Xi, C. Zhili, and L. E. Cross. Polarization and depolarization behavior of hot pressed lead lanthanum zirconate titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 54(6), 163, 1984.
- [108] J. Jeong and Y. H. Han. Effects of Mn-doping on TSDC and degradation of BaTiO₃. *J. Electroceramics*, 17(2–4), 1051, 2006.
- [109] W. Liu and C. A. Randall. Thermally stimulated relaxation in Fe-doped SrTiO₃ systems: II. Degradation of SrTiO₃ dielectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(10), 3251, 2008.
- [110] H. Matsudo, K. Kakimoto, and I. Kagomiya. Thermal Depolarization Measurement for Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Piezoceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49(9), 09MC07, 2010.
- [111] R. L. Byer and C. B. Roundy. Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application to a nsec response time detector. *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, 19(2), 333, 1972.
- [112] D. Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports Prog. Phys.*, 61(9), 1267, 1999.
- [113] H. Fu and R. Cohen. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. *Nature*, 403(6767), 281, 2000.
- [114] D. Damjanovic. Comments on origins of enhanced piezoelectric properties in ferroelectrics. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 56(8), 1574, 2009.
- [115] M. Ogino, Y. Noguchi, Y. Kitanaka, M. Miyayama, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa. Polarization Rotation and Monoclinic Distortion in Ferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ Single Crystals under Electric Fields. *Crystals*, 4(3), 273, 2014.
- [116] G. Bertotti, and I. D. Mayergoyz. *The Science of Hysteresis*. Academic Press, New York, 2005.

- [117] D. Damjanovic. Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 82(4), 1788, 1997.
- [118] J. E. García, R. Pérez, and A. Albareda. Contribution of reversible processes to the non-linear dielectric response in hard lead zirconate titanate ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17(44), 7143, 2005.
- [119] J. E. García, R. Pérez, and A. Albareda. High electric field measurement of dielectric constant and losses of ferroelectric ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34(22), 3279, 2001.
- [120] E. Perez-Delfin, J. E. García, D. A. Ochoa, R. Pérez, F. Guerrero, and J. A. Eiras. Effect of Mn-acceptor dopant on dielectric and piezoelectric responses of lead lanthanum zirconate titanate piezoceramics. *J. Appl. Phys.*, 110(3), 034106, 2011.
- [121] J. E. García, J. D. S. Guerra, E. B. Araújo, and R. Pérez. Domain wall contribution to dielectric and piezoelectric responses in $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-0.35\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(11), 115421, 2009.
- [122] M. D. Durruthy-Rodríguez, L. D. Pérez-Fernández, A. Peláiz-Barranco, and F. Calderón-Piñar. Structural and dielectric characteristics of donor dopants in A and B places of perovskite ceramic PZT 54/46. *Appl. Phys. A*, 95(2), 423, 2009.
- [123] R. Laishram, O. P. Thakur, and D. K. Bhattacharya. Dielectric and piezoelectric properties of La doped lead zinc niobate–lead zirconium titanate ceramics prepared from mechano-chemically activated powders. *Mater. Sci. Eng. B*, 172(2), 172, 2010.
- [124] T. Li, J. Liu, H. Li, and Y. Xu. Dielectric behavior and Raman spectra of lanthanum-doped lead magnesium niobate ceramics. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 22(8), 1188, 2011.
- [125] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West. Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 86(11), 6355, 1999.
- [126] X. Diez-Betriu, J. E. Garcia, C. Ostos, A. U. Boya, D. A. Ochoa, L. Mestres, and R. Perez. Phase transition characteristics and dielectric

- properties of rare-earth (La, Pr, Nd, Gd) doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.09}\text{Ti}_{0.91})\text{O}_3$ ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 125(3), 493, 2011.
- [127] J. Fuentes, J. Portelles, A. Pérez, M. D. Durruthy-Rodríguez, C. Ostos, O. Raymond, J. Heiras, M. P. Cruz, and J. M. Siqueiros. Structural and dielectric properties of La- and Ti-modified $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics,” *Appl. Phys. A*, 107(3), 733, 2012.
- [128] D. Gao, K. W. Kwok, D. Lin, and H. L. W. Chan. Microstructure and electrical properties of La-modified $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(3), 035411, 2009.
- [129] C. Zhou, X. Liu, W. Li, and C. Yuan. Dielectric and piezoelectric properties of Y_2O_3 doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 44(4), 724, 2009.
- [130] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, and J. Hao. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Sm_2O_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 124(2–3), 1065, 2010.
- [131] X. Ma, J. Yin, Q. Zhou, L. Xue, and Y. Yan. Effect of Eu doping on structure and electrical properties of lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceram. Int.*, 40(5), 7007, 2014.
- [132] H. Li, C. Feng, and W. Yao. Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ morphotropic-phase-boundary composition. *Mater. Lett.*, 58(7–8), 1194, 2004.
- [133] H.-D. Li, C.-D. Feng, and P.-H. Xiang. Electrical Properties of La^{3+} -Doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42(12), 7387, 2003.
- [134] X. X. Wang, H. L. W. Chan, and C. L. Choy. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with simultaneous addition of CeO_2 and La_2O_3 . *Appl. Phys. A*, 80(2), 333, 2005.
- [135] C. Zhou, X. Liu, W. Li, and C. Yuan. Structure and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 114(2–3), 832, 2009.

- [136] Q. Xu, M. Chen, W. Chen, H. X. Liu, B. H. Kim, and B. K. Ahn. Effect of CoO additive on structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by the citrate method. *Acta Mater.*, 56(3), 642, 2008.
- [137] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan Effects of BaO on the structure and electrical properties of $0.95\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ – 0.05LiTaO_3 lead-free ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40(21), 6778, 2007.
- [138] X. Zeng, A. L. Ding, G. C. Deng, T. Liu, and X. S. Zheng. Effects of lanthanum doping on the dielectric, piezoelectric properties and defect mechanism of PZN-PZT ceramics prepared by hot pressing. *Phys. Status Solidi A*, 202(9), 1854, 2005.
- [139] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, Q. Xie, Y. Zhang, and Q. Chen. Effect of Dy_2O_3 on the structure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Alloys Compd.*, 508(2), 546, 2010.
- [140] S. Takahashi. Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 41(1), 143, 1982.
- [141] C. Peng, J-F. Li, and W. Gong. Preparation and properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.*, 59(12), 1576, 2005.
- [142] Z. Chen and J. Hu. Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceram. Int.*, 35(1), 111, 2009.
- [143] P. Y. Chen, C. S. Chen, C. S. Tu, and T. L. Chang. Large E-field induced strain and polar evolution in lead-free Zr-doped $92.5\%(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $7.5\%\text{BaTiO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34(16), 4223, 2014.
- [144] L. Shao, R. Chu, Z. Xu, Y. Liu, M. Chen, J. Zhao, and G. Li. Effects of SmCoO_3 on the microstructure and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. *Physica B*, 408(1), 164, 2013.
- [145] C. Zhi-hui, D. Jian-ning, M. Lin, Y. Ning-yi, and Z. Yuan-yuan. Piezoelectric and dielectric properties of Dy_2O_3 -doped

- (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics. *J. Alloys Compd.*, 509(2), 482, 2011.
- [146] L. Chen, B. C. Luo, N. Y. Chan, J. Y. Dai, M. Hoffman, S. Li, and D. Y. Wang. Enhancement of photovoltaic properties with Nb modified (Bi, Na)TiO₃-BaTiO₃ ferroelectric ceramics. *J. Alloys Compd.*, 587, 339, 2014.
- [147] A. Garg and D. C. Agrawal. Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Mater. Sci. Eng., B*, 86(2), 134, 2001.
- [148] M. Wu, Y. Lu, and Y. Li. Structural and Electrical Properties of Er₂O₃-Doped Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ Lead-Free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(11), 3642, 2007.
- [149] L. Wu, C-C. Lee, T-S. Wu, and C-C. Wei. Effect of rare-earth oxide on the properties of piezoelectric ceramics. *Ferroelectrics*, 41(1), 157, 1982.
- [150] Q. Zuo, L. Luo, and Y. Yao. The electrical, upconversion emission, and temperature sensing properties of Er³⁺/Yb³⁺-codoped Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ferroelectric ceramics. *J. Alloys Compd.*, 632, 711, 2015.
- [151] P. Yongping, Y. Wenhui, and C. Shoutian. Influence of Rare Earths on Electric Properties and Microstructure of Barium Titanate Ceramics. *J. Rare Earths*, 25(S1), 154, 2007.
- [152] J. Zhi, A. Chen, Y. Zhi, P. M. Vilarinho, and L. Baptista. Incorporation of Yttrium in Barium Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(5), 1345, 1999.
- [153] Y. Tsur, T. D. Dunbar, and C. A. Randall. Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO₃. *J. Electroceramics*, 7(1), 25, 2001.
- [154] L. Luo, P. Du, W. Li, W. Tao, and H. Chen. Effects of Er doping site and concentration on piezoelectric, ferroelectric, and optical properties of ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. *J. Appl. Phys.*, 114(12), 124104, 2013.

- [155] C. M. Lau, X. W. Xu, and K. W. Kwok. Photoluminescence, ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of Er-doped BNT-BT multifunctional ceramics. *Appl. Surf. Sci.*, 336, 314, 2015.
- [156] M. Zannen, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou, and M. Es-Souni. The erbiums amphoteric behavior effects on sodium bismuth titanate properties. *Ceram. Int.*, 40(8B), 13461, 2014.
- [157] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang. Improved piezoelectric property and bright upconversion luminescence in Er doped $(\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 583, 305, 2014.
- [158] P. Du, L. Luo, and J. S. Yu. Low-temperature thermometry based on upconversion emission of Ho/Yb-codoped $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 632, 73, 2015.
- [159] M. Zannen, M. Dietze, H. Khemakhem, and M. Es-Souni. Ferroelectric $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ thin films showing photoluminescence properties. *Appl. Phys. A*, 117(3), 1485, 2014.
- [160] T. Zhang, A. Jha, S. Shen, J. Wang, R. Pan, J. Jiang, and B. Zhang. Lattice strain dependent optical transitions in Ho^{3+} -ion doped barium strontium titanate thin films. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 20(S1), 190, 2007.
- [161] P. Du, L. Luo, W. Li, and Q. Yue, “Upconversion emission in Er-doped and Er/Yb-codoped ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and its temperature sensing application,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 1, p. 14102, 2014.
- [162] P. Du, L. Luo, W. Li, Y. Zhang, and H. Chen. Electrical and luminescence properties of Er-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics,” *Mater. Sci. Eng. B*, 178(18), 1219, 2013.
- [163] L. Zhou, X. Zou, M. Tian, F. Lei, Q. Zheng, T. Sun, and D. Lin. Improved piezoelectric and bright up-conversion photoluminescent properties in Ho-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ lead-free ceramics. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 26(9), 6979, 2015.
- [164] M. Zannen, A. Lahmar, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou, and M. Es-Souni. Structural, optical, and electrical properties of Nd-

- doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Mater. Chem. Phys.*, 134(2–3), 829, 2012.
- [165] F. C. D. Lemos, D. M. A. Melo, and J. E. C. Da Silva. Up-conversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped PbTiO_3 perovskite obtained via Pechini method. *Mater. Res. Bull.*, 40(1), 187, 2005.
- [166] E. C. Paris, J. W. M. Espinosa, S. de Lazaro, R. C. Lima, M. R. Joya, P. S. Pizani, E. R. Leite, A. G. Souza, J. A. Varela, and E. Longo. Er^{3+} as marker for order-disorder determination in the PbTiO_3 system. *Chem. Phys.*, 335(1), 7, 2007.
- [167] R. Scheps. $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ Upconversion Laser. *IEEE J. Quantum Electron.*, 30(12), 2914, 1994.
- [168] A. Brenier. Laser-heated pedestal growth of Er^{3+} -doped Gd_2O_3 single crystal fibres and up-conversion processes. *Chem. Phys. Lett.*, 290(4–6), 329, 1998.
- [169] D. J. Simkin, J. A. Koningstein, P. Myslinski, S. A. Boothroyd, and J. Chrostowski. Upconversion dynamics of $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$. *J. Appl. Phys.*, 73(12), 1993.
- [170] A. M. Tkachuk, S. E. Ivanova, M. F. Joubert, Y. Guyot, L. I. Isaenko, and V. P. Gapontsev. Upconversion processes in $\text{Er}^{3+}:\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ laser crystals. *J. Lumin.*, 125(1–2), 271, 2007.
- [171] R. Francini, U. M. Grassano, and G. G. Tarasov. Broadening of Er^{3+} electronic states in phosphate glasses. *J. Chem. Phys.*, 115(17), 7975, 2001.
- [172] A. Patra. Study of photoluminescence properties of Er^{3+} ions in SiO_2 - GeO_2 and Al_2O_3 nanoparticles. *Solid State Commun.*, 132(5), 299, 2004.
- [173] F. C. D. Lemos, D. M. A. Melo, and J. E. C. Da Silva. Photoluminescence of Er^{3+} doped in PbTiO_3 perovskite-type obtained via polymeric precursor method. *Opt. Commun.*, 231(1–6), 251, 2004.
- [174] H. J. Guggenheim and L. F. Johnson. New fluoride compounds for efficient infrared-to-visible conversion. *Appl. Phys. Lett.*, 15(2), 51, 1969.

- [175] K. Yang, S. Zhao, and G. Li. Diode-pumped actively Q-switched Nd:GdVO₄ green laser with periodically poled KTP. *Opt. Quantum Electron.*, 37(9), 875, 2005.
- [176] C. H. Wen, S. Y. Chu, Y. Y. Shin, C. T. Lee, and Y. Der Juang. Red, green and blue photoluminescence of erbium doped potassium tantalate niobate polycrystalline. *J. Alloys Compd.*, 459(1–2), 107, 2008.
- [177] E. C. Paris, M. F. C. Gurgel, T. M. Boschi, M. R. Joya, P. S. Pizani, A. G. Souza, E. R. Leite, J. A. Varela, and E. Longo. Investigation on the structural properties in Er-doped PbTiO₃ compounds: A correlation between experimental and theoretical results. *J. Alloys Compd.*, 462(1–2), 157, 2008.
- [178] T-C. Huang and W-F. Hsieh. Destruction of the short-range disorder due to erbium doping in Pb_{0.8}La_{0.2}TiO₃ films. *J. Raman Spectrosc.*, 41(5), 553, 2010.
- [179] X. Wu, K. W. Kwok, and F. Li. Upconversion fluorescence studies of sol-gel-derived Er-doped KNN ceramics. *J. Alloys Compd.*, 580, 88, 2013.
- [180] T. Kamiya, T. Suzuki, T. Tsurumi, and M. Daimon. Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(9B), 3058, 1992.
- [181] H. Nagata and T. Takenaka. Additive effects on electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ferroelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21(10–11), 1299, 2001.
- [182] X-J. Li, Q. Wang, and Q-L. Li. Effects of MnO₂ addition on microstructure and electrical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramics. *J. Electroceramics*, 20(2), 89, 2008.
- [183] Q. Li, H. Wang, H. Fan, C. Long, and X. Liu. Ferroelectric, electromechanical, and dielectric properties of (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ co-doped MnO₂ and La₂O₃ lead-free ceramics. *J. Mater. Sci.*, 49(1), 211, 2014.
- [184] J. Anthoniappen, C. S. Tu, P-Y. Chen, C.-S. Chen, Y. U. Idzerda, and S-J. Chiu. Raman spectra and structural stability in B-site manganese

- doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.925}\text{Ba}_{0.075}\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35(13), 3495, 2015.
- [185] S. Wang, C. Tu, T. Chang, P. Chen, C. Chen, V. H. Schmidt, and J. Anthoniappen. Structural stability and depolarization of manganese-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 116(15), 154101, 2014.
- [186] R. Böttcher, H. T. Langhammer, T. Müller, and H-P. Abicht. Evaluation of lattice site and valence of manganese in hexagonal BaTiO_3 by electron paramagnetic resonance. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17(32), 4925, 2005.
- [187] E. Boucher, D. Guyomar, L. Lebrun, B. Guiffard, and G. Grange. Effect of (Mn, F) and (Mg, F) co-doping on dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 92(9), 5437, 2002.
- [188] V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, P. M. Vilarinho, and A. Tkach. Electron spin resonance investigation of Mn^{2+} ions and their dynamics in manganese doped SrTiO_3 . *Phys. Rev. B*, 76(5), 054104, 2007.
- [189] E. Aksel, P. Jakes, E. Erdem, D. M. Smyth, A. Ozarowski, J. Van Tol, J. L. Jones, and R. A. Eichel. Processing of manganese-doped $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3$ ferroelectrics: Reduction and oxidation reactions during calcination and sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(5), 1363, 2011.
- [190] R-A. Eichel. Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides--analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(2), 368, 2011.
- [191] R-A. Eichel. Characterization of defect structure in acceptor-modified piezoelectric ceramics by multifrequency and multipulse electron paramagnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(3), 691, 2008.
- [192] R. Merkle and J. Maier. Defect association in acceptor-doped SrTiO_3 : case study for $\text{Fe}'_{\text{Ti}}\text{V}^{\cdot\cdot}\text{O}$ and $\text{Mn}''_{\text{Ti}}\text{V}^{\cdot\cdot}\text{O}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(11), 2297, 2003.

- [193] L. He and C. Li. Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of lead zirconate titanate. *J. Mater. Sci.*, 5(10), 2477, 2000.
- [194] R-A. Eichel. Defect structure of oxide ferroelectrics-valence state, site of incorporation, mechanisms of charge compensation and internal bias fields. *J. Electroceramics*, 19(1), 9, 2007.
- [195] J. Zhang, L. Sun, X-Y. Geng, B.-B. Zhang, G-L. Yuan, and S-T. Zhang. Temperature dependent structures and properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead free piezoelectric composite. *Dalt. Trans.*, 45(27), 10891, 2016.
- [196] E. Mercadelli, C. Galassi, A. L. Costa, S. Albonetti, and A. Sanson. Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 46(1), 39, 2008.
- [197] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, and C. Galassi. Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO_3 -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *J. Alloys Compd.*, 490(1–2), 690, 2010.
- [198] P. Pookmanee, G. Rujijanagul, S. Ananta, R. B. Heimann, and S. Phanichphant. Effect of sintering temperature on microstructure of hydrothermally prepared bismuth sodium titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24(2), 517, 2004.
- [199] D. L. West and D. A. Payne. Preparation of $0.95\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 \cdot 0.05\text{BaTiO}_3$ Ceramics by Aqueous Citrate-Gel Route. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(1), 192, 2003.
- [200] B-H. Kim, S-J. Han, J-H. Kim, J-H. Lee, B-K. Ahn, and Q. Xu. Electrical properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ synthesized by emulsion method. *Ceram. Int.*, 33(3), 447, 2007.
- [201] S. Trolrier-McKinstry and P. Muralt. Thin Film Piezoelectrics for MEMS. *J. Electroceramics*, 12(1), 7, 2004.
- [202] J-R. Duclère, C. Cibert, A. Boule, V. Dorcet, P. Marchet, C. Champeaux, A. Catherinot, S. Députier, and M. Guilloux-Viry. Lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films grown by Pulsed Laser Deposition on epitaxial platinum bottom electrodes. *Thin Solid Films*, 517(2), 592, 2008.

- [203] M. Bousquet, J-R. Duclère, E. Orhan, A. Boule, C. Bachelet, and C. Champeaux. Optical properties of an epitaxial $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film grown by laser ablation: Experimental approach and density functional theory calculations. *J. Appl. Phys.*, 107(10), 104107, 2010.
- [204] J. Wu, G. Kang, H. Liu, and J. Wang. Ferromagnetic, ferroelectric, and fatigue behavior of (111)-oriented $\text{BiFeO}_3/(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free bilayered thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 94(17), 172906, 2009.
- [205] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, and J. M. Miao. Ferroelectric and electrical behavior of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 85(5), 804, 2004.
- [206] R. D. Klissurska, K. G. Brooks, I. M. Reaney, C. Pawlaczyk, M. Kosec, and N. Setter. Effect of Nb Doping on the Microstructure of Sol-Gel-Derived PZT Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(6), 1513, 1995.
- [207] Q. Yu, J.-F. Li, Z.-X. Zhu, Y. Xu, and Q.-M. Wang. Shift of morphotropic phase boundary in high-performance [111]-oriented epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 112(1), 014102, 2012.
- [208] Y. Nakashima, W. Sakamoto, T. Shimura, and T. Yogo. Chemical processing and characterization of ferroelectric $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ thin films. *Jpn. J. Appl. Physics.*, 46(10B), 6971, 2007.
- [209] Y. Nakashima, W. Sakamoto, and T. Yogo. Processing of highly oriented $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ thin films using a tailored metal-alkoxide precursor solution. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31(14), 2497, 2011.
- [210] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, and K. Salama. Solution-derived textured oxide thin films-a review. *Supercond. Sci. Technol.*, 22(4), 049801, 2009.
- [211] J. Schwarzkopf and R. Fornari. Epitaxial growth of ferroelectric oxide films. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 52(3), 159, 2006.
- [212] R. W. Schwartz, T. Schneller, and R. Waser. Chemical solution deposition of electronic oxide films. *C. R. Chim.*, 7(5), 433, 2004.
- [213] W. Sakamoto, N. Makino, B.-Y. Lee, T. Iijima, M. Moriya, and T.

- Yogo. Influence of Volatile Element Composition and Mn Doping on the Electrical Properties of Lead-Free Piezoelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Thin Films. *Sens. Actuators, A*, 200, 60, 2012.
- [214] T. Yu, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan. Preparation and properties of sol-gel-derived $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric thin film. *Thin Solid Films*, 515(3), 3563, 2007.
- [215] X-C. Zheng, G. Zheng, Z. Lin, and Z. Jiang. Thermo-electrical energy conversions in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 thin films prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films*, 522, 125, 2012.
- [216] M. P. Pechini. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. US Patent No 3.330.697, 1967.
- [217] L-W. Tai and P. A. Lessing. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders. *J. Mater. Res.*, 7(2), 511, 1992.
- [218] X. Vendrell, J. E. García, F. Rubio-Marcos, D. A. Ochoa, L. Mestres, and J. F. Fernández. Exploring different sintering atmospheres to reduce nonlinear response of modified KNN piezoceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33(4), 825, 2013.
- [219] D. A. Ochoa, J. E. García, R. Pérez, V. Gomis, A. Albareda, F. Rubio-Marcos, and J. F. Fernández. Extrinsic contribution and non-linear response in lead-free KNN-modified piezoceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(2), 025402, 2008.

Anexo. Técnicas experimentales

Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las muestras en polvo y a temperatura ambiente se llevó a cabo en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona. Se utilizó un difractómetro *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha1* con geometría *Bragg-Brentano $\theta/2\theta$* con 240 milímetros de radio, monocromador primario de Ge (111) y detector *X'Celerator*. La radiación utilizada fue $K_{\alpha 1}$ del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), con una potencia de trabajo de 45 kV y 40 mA. Se hicieron barridos de $\theta/2\theta$ de 4 a $80^\circ 2\theta$, con un paso de $0,017^\circ$ y un tiempo de medida de 50 segundos por paso. Para el refinamiento se hicieron repeticiones de cinco barridos de $\theta/2\theta$ de 4 a $140^\circ 2\theta$ bajo las mismas condiciones.

El análisis estructural de las capas delgadas se realizó en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona utilizando un difractómetro de cuatro círculos *PANalytical X'Pert PRO MRD*. Se utilizó un goniómetro *PANalytical PW3050/6* y un colimador de láminas paralelas. La radiación utilizada fue $K_{\alpha 1}$ del cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

El tratamiento de los diagramas de difracción de rayos X se ha realizado mediante el programa *X'Pert Highscore Plus* de *PANalytical*. El refinamiento para la determinación de los parámetros de celda así como de los índices de Miller se llevó a cabo utilizando el paquete de programas *FullProf* [77].

Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo de los compuestos estudiados se obtuvieron mediante un equipo *Thermo Nicolet Avatar 330 FT-IR*, con un intervalo de frecuencias de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , del *Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Sección de Química Inorgánica* de la Universitat de Barcelona. Los datos obtenidos se trataron mediante el programa *OMNIC*. Para la realización de las medidas se prepararon pastillas de cada una de las muestras y KBr.

Espectroscopia Raman

La caracterización estructural de las muestras en polvo y a temperatura ambiente mediante espectroscopia Raman se realizó en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona, utilizando un espectrómetro dispersivo *Jobin-Yvon LabRam HR 800*, con un detector CCD refrigerado a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la excitación de las muestras se utilizaron láseres de diodo (estado sólido) a 532 nm y 785 nm . El sistema lleva acoplado un microscopio óptico *Olympus BXFM*. La adquisición de los espectros se llevó a cabo mediante 3 o más acumulaciones, en función de la muestra, de 10 segundos y en un intervalo de medida entre 100 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} .

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La caracterización microestructural de las cerámicas preparadas se llevó a cabo en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona, mediante un microscopio *JEOL JS-6510* que lleva acoplado un analizador *EDS Stereoscan 260*. Las muestras se recubrieron con una capa conductora de carbono grafito mediante evaporación.

Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial de las muestras se realizó en los *Serveis Científicotècnics* de la *Universitat Politècnica de Catalunya*, mediante una termobalanza *Mettler TGA/SDTA 851e/LF/1100*.

El intervalo de temperaturas utilizado fue desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una atmósfera de N₂ (50 cm³/min medidos bajo condiciones normales). Las muestras fueron depositadas sobre crisoles de platino y se empleó alúmina (α – Al₂O₃) calcinada como material de referencia.

Granulometría

El tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula de los polvos cerámicos obtenidos, se analizó en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona mediante un analizador de pulso láser *LS 13 320 MW*, de *Beckam Coulter*. Este equipo utiliza una fuente de láser de estado sólido ($\lambda = 780$ nm) y permite determinar el tamaño de partícula en un intervalo de 0,017 μ m hasta 2000 μ m. Las muestras fueron dispersadas en acetona y sometidas a ultrasonidos durante 15 minutos. Los resultados fueron analizados mediante el propio programa del equipo.

Resonancia paramagnética de espín electrónico

Los espectros de EPR de las muestras en polvo fueron registrados con un espectrómetro *Brucker ESP-300E* en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona. Se llevó a cabo la medición con la banda X (9-10 GHz) y el control de temperatura se realizó mediante un criostato con nitrógeno líquido ($T = 77$ K).

Medidas dieléctricas, ferroeléctricas, piroeléctricas, piezoeléctricas y respuesta no lineal

En primer lugar fue necesario depositar una capa conductora de oro mediante *sputtering* sobre las dos superficies plano-paralelas de las pastillas en forma de disco de los materiales preparados.

Las propiedades dieléctricas de las cerámicas se midieron mediante un analizador de impedancias de precisión *HP 4192A LF*. Este equipo permite realizar un barrido de frecuencias en un intervalo de 5 Hz hasta 13 MHz y

está dotado de una celda de medidas que permite trabajar en un intervalo de temperaturas de 20 °C hasta 700 °C, y bajo atmósfera controlada.

Las propiedades ferroeléctricas, piroeléctricas, piezoeléctricas y la respuesta no lineal de las cerámicas, se midieron en colaboración con el grupo de *Caracterització Elèctrica de Materials i Dispositius* de la Universitat Politècnica de Catalunya.

Los ciclos de histéresis ferroeléctricos se midieron mediante un circuito *Sawyer-Tower* modificado (*Automated PE loop tracer, Marine India Elect.*). Para analizar las propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas, las muestras se sometieron a un campo eléctrico de corriente continua de 40 kV/cm, durante 30 minutos a temperatura ambiente. La respuesta piroeléctrica se obtuvo de la corriente de despolarización estimulada térmicamente medida a partir de un sub-femto amperímetro *Keithley 6430*, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta por encima de la temperatura de despolarización. Para determinar el coeficiente piezoeléctrico, a temperatura ambiente, se utilizó un equipo *YE2730A*, de *APC International*.

Las medidas de la respuesta no lineal se llevaron a cabo con una configuración de condensador plano utilizando un puente comparador de la capacitancia especialmente diseñado para este tipo de mediciones [119]. La permitividad se midió a 1 kHz y a temperatura ambiente mediante la aplicación de un campo eléctrico de corriente alterna desde 0,06 a 0,6 MV/m.